



Devenir des floculants à base de polyacrylamide dans un site de granulat : interactions avec les solides naturels et photodégradation

Ines Mnif

► To cite this version:

Ines Mnif. Devenir des floculants à base de polyacrylamide dans un site de granulat : interactions avec les solides naturels et photodégradation. Sciences de la Terre. Université Nice Sophia Antipolis, 2015. Français. NNT : 2015NICE4032 . tel-01237278

HAL Id: tel-01237278

<https://theses.hal.science/tel-01237278>

Submitted on 3 Dec 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS - UFR Sciences

Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales et Appliquées

THESE

pour obtenir le titre de

Docteur en Sciences

de l'UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis

Spécialité : Sciences de l'Environnement

présentée et soutenue par

Ines MNIF

**Devenir des flocculants à base de polyacrylamide
dans un site de granulat : interactions avec les
solides naturels et photodégradation**

Thèse dirigée par *Nicolas MARMIER*

Soutenue publiquement le 03 juillet 2015

Rapporteurs

M. Guillaume Junqua, Maître assistant, HDR, Ecole des mines d'Alès

Mme. Isabelle Le Hecho, Maître de conférences, HDR, Université de Pau et de Pays de l'Adour

Examineurs

Mme Solène Touzé, Ingénieur, BRGM

M. Patrice Francour, Professeur, Université de Nice Sophia Antipolis

M. Nicolas Marmier, Professeur, Université de Nice Sophia Antipolis

Mme Charlotte Hurel, Maître de Conférences, Université de Nice Sophia Antipolis

PDF Pro Evaluation

Remerciements

Et me voilà enfin arrivée à la dernière étape d'un long chemin de plus de 3 ans : la rédaction de mes remerciements de thèse !

La présente étude a été réalisée au sein du laboratoire Ecomers de l'université de Nice Sophia Antipolis. Elle fait partie d'un projet de recherche intitulé « Aquapol » financé par l'ANR CES.

Je remercie tout d'abord Mr Guillaume Junqua enseignant-chercheur à l'école des mines d'Alès et Mme Isabelle Le Hecho maître de conférences à l'université de Pau et des pays de l'Adour d'avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse. Je remercie également Mr Patrice Francour professeur à l'université de Nice Sophia Antipolis et directeur du laboratoire Ecomers et Mme Solène Touzé ingénieur au BRGM d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse en tant qu'examineurs.

Je voudrais également remercier Mr Nicolas Marmier, mon directeur de thèse, de m'avoir accueilli dans son équipe, de m'avoir donné les moyens de réaliser ce travail et pour la confiance qu'il m'a accordé. Toute ma reconnaissance et mes remerciements à Charlotte Hurel, mon encadrante, pour son aide, sa disponibilité, sa gentillesse et sa bonne humeur. Merci pour tes conseils, tes corrections d'articles et de présentations et tout le temps que tu m'as accordé et qu'on passé dans la bonne humeur

Je tiens également à remercier nos partenaires dans le projet Aquapol et particulièrement Anne Gwenaëlle Guezennec, Solène Touzé et Anne Togola du BRGM pour leur soutien scientifique et technique.

Mes remerciements vont également aux membres de l'ODD de Nice, à Mme Patricia Pacini, ingénieur responsable de l'équipe chimie des polluants et à Mme Hélène Loiacono technicienne, pour leur aide et leurs conseils précieux dans le développement analytique. Merci également à Fatima et Chantal pour leur gentillesse et leur disponibilité à chaque fois où je leur ai demandé de l'aide.

Un grand merci aux membres du laboratoire Ecomers en commençant par Patrice Francour de m'avoir accueilli dans son laboratoire depuis mon premier stage de fin des études d'ingénieur puis lors de mon stage de master et finalement pour ma thèse. Un grand merci à

Natacha pour son aide face aux démarches administratives, sa compréhension et tous les efforts qu'elle fournit pour toujours trouver des solutions à nos problèmes ! Quant à mes collègues thésards de l'équipe «écotoxicologie et chimie des polluants» je leur dis merci infiniment pour tous les moments qu'on a passé ensemble et pour les rires et les pleurs qu'on a partagés. Merci à Salomé pour sa bonne humeur et ses conseils scientifiques (ou pas), Andrea, Brice, Yassine et Mehwish. Vous étiez toujours là pour partager avec moi ma joie d'une belle courbe et me soutenir dans les moments de détresse quand il n'y avait rien qui marchait ! Les moments qu'on a vécus ensemble, les parties de Tarot et d'UNO, les accrobranches, les sorties de ciné et de McDo...resteront de beaux souvenirs.

Cela va de soi, je remercie évidemment ma famille ! Merci infiniment à mon mari, Ahmed, pour ton amour, ton affection, ta compréhension et de m'avoir supporté, soutenu et encouragé dans les moments de doute et de « désespoir ». Merci à mes parents pour leur amour et leur soutien inconditionnels et irremplaçables, à mes adorables frères Ikbel et Ihsen et leurs femmes Khadija et Rim et à ma petite sœur Manel

Je remercie finalement un être si précieux, qui n'a pas encore vu le jour mais qui a vécu avec moi les 8 derniers mois de cette aventure. Merci mon bébé de m'avoir donné la force et le courage pour aller jusqu'au bout. Que Dieu te bénisse et te donne la bonne santé.

PDF Pro Evaluation

Table des matières

Table des matières	III
Liste des figures	V
Liste des tableaux.....	VI
Liste des abréviations	VII
Introduction générale	1
Chapitre I: Synthèse bibliographique	7
1- Synthèse et propriétés physico-chimiques de l'AMD et du PAM	10
2- Analyse de l'AMD et du PAM	15
2-1- Analyse de l'AMD	15
2-2- Analyse du PAM.....	17
3- L'AMD et le PAM dans l'environnement.....	29
3-1- Présence de l'AMD et du PAM dans l'environnement.....	29
3-2-Effets de toxicité de l'AMD et du PAM sur les organismes vivants.....	31
3-3- Transfert et dégradation de l'AMD et du PAM dans les hydrosystèmes : Revue bibliographique.....	34
Chapitre II: Analyse et adsorption de l'acrylamide sur des particules minérales.....	54
1- Résumé de l'article 1: Direct injection method for HPLC/MS/MS analysis of acrylamide in aqueous solutions: application to adsorption experiments.....	56
1-1- Matériel et méthodes	56
1-2- Résultats et conclusion	57
2- Article 1: Direct injection method for HPLC/MS/MS analysis of acrylamide in aqueous solutions: application to adsorption experiments.....	59

Table des matières

Chapitre III : Etude de l'adsorption du polyacrylamide sur des particules minérales.....	72
1- Résumé de l'article 2: Interactions of anionic polyacrylamide flocculants used in aggregate quarries with mineral particles: electrokinetic properties of polyacrylamide and mineral under varying pH and ionic strength - effect on adsorption	75
1-1- Matériel et méthodes	75
1-2- Résultats et conclusion	76
2- Article 2: Interactions of anionic polyacrylamide flocculants used in aggregate quarries with mineral particles: electrokinetic properties of polyacrylamide and mineral under varying pH and ionic strength - effect on adsorption.....	80
3- Suivi de l'acrylamide résiduel après adsorption du polyacrylamide	104
Chapitre IV : Photo-dégradation du PAM et de l'AMD	107
Suivi du polyacrylamide et de l'acrylamide dans des tests de photodégradation du polyacrylamide.....	108
1- Matériel et méthodes.....	110
2- Résultats et discussion.....	111
3- Conclusion et perspectives.....	115
Conclusion générale et perspectives	117
Références bibliographiques	123
Résumé.....	140
Abstract	140

Liste des figures

Figure 1: Schéma d'un procédé de floculation classique utilisée dans le traitement des eaux industrielles (Aquapol 2010).....	5
Figure 2: Structure de l'acrylamide.....	11
Figure 3: Structure des PAM (a) anioniques, (b) cationiques et (c) non ioniques	13
Figure 4: Mécanisme de floculation par neutralisation de charge (a) Particules chargées négativement et PAM cationiques (b) Neutralisation de charges des particules par adsorption des PAM (c) Floculation par annulation du potentiel zêta	14
Figure 5: Mécanisme de floculation par adsorption physicochimique (a) Adsorption du PAM aux particules colloïdales (b) Agrégation et liaison des particules par l'intermédiaire du PAM (c) Floculation	15
Figure 6 : Variation de la concentration de l'AMD résiduel (Log) dans les surnageants d'adsorption du PAM par rapport à la concentration initiale (Log) de l'AMD résiduel dans les solutions de PAM	105
Figure 7 : Evolution des concentrations de PAM et d'AMD résiduel dans des solutions de PAM soumis à une radiation UV (365 nm) durant 21 jours	112
Figure 8: Données expérimentales (symboles) et théoriques (ligne continue) de la dégradation de l'AMD aux UV.....	114
Figure 9: Suivi du pH et de la température d'une solution de PAM soumise à une radiation UV (365 nm) pendant 21jours	114

Liste des tableaux

Tableau 1: Propriétés physique et chimiques de l'acrylamide	10
Tableau 2: Classification des polymères selon leur poids moléculaire (MW).....	12
Tableau 3: Méthodes d'analyse de l'acrylamide dans l'eau.....	18
Tableau 4 : Techniques d'analyse du polyacrylamide	25
Tableau 5: PEC et PNEC de l'AMD (European Commission 2002).....	31
Tableau 6: Toxicité aigue de l'AMD (European Commission 2002).....	32

Liste des abréviations

AMD : Acrylamide

APCI: Atmospheric- Pressure Chemical Ionization

BET: Brunauer–Emmett–Teller

BRGM : Bureau des Recherches Géologiques et Minières

CNRS: Centre National des Recherches Scientifiques

Da: Dalton

DAD: Diode Array Detector

ECD: Electron Capture Detector

ESI: Electrospray Ionisation

EU: European Union

FAO: Food and Agriculture Organization

Fluo: Fluorimetry

GC: Gas Chromatography

HPLC: High Performance Liquid Chromatography

LC₅₀: Lethal Concentration

LD: Limite de détection

LQ: Limite de quantification

MNR: Magnetic Nuclear Resonance

MS: Mass Spectrometry

MW: Molecular Weight

OM: Organic Matter

PAM: Polyacrylamide

PEC: Predicted Environmental Concentration

PNEC: Predicted No Effect Concentration

RI: Refractive Index

Liste des abréviations

SEC: Size Exclusion Chromatography

SPE: Solid Phase Extraction

TOC: Total organic Carbon

UN: United Nations

UPLC: Ultra Performance Liquid Chromatography

USA: United States of America

US EPA: Union States Environmental Protection Agency

UV: Ultraviolet

Vis: Visible

WHO: World Health Organization

PDF Pro Evaluation

Introduction générale

PDF Pro Evaluation

L'évolution de l'environnement urbain et le développement de l'industrie depuis le début du 19^{ème} siècle ont créé des besoins accrus en eau d'alimentation et en eau industrielle, mais ont également engendré des sources de pollution variées des écosystèmes en particulier aquatiques, réceptacles ultimes des polluants. Pour protéger les ressources aquifères, en France, les collectivités publiques et industrielles sont obligées de procéder au traitement de leurs eaux résiduaires avant rejet dans le milieu naturel.

Une étape commune à tous les procédés de traitement des eaux usées, consiste à séparer les solides en suspension de l'eau résiduaire. Si la séparation des particules solides de grande taille et de forte densité s'effectue sans difficulté par décantation sous l'effet de la pesanteur, l'élimination des matières finement dispersées et des colloïdes ne peut être obtenue en un temps suffisamment court par simple décantation. Pour faciliter et accélérer la décantation des ces particules, des flocculants sont ajoutés pour favoriser l'agglomération des particules ultrafines contigües et obtenir des floes de densité et granulométrie importantes. Si les flocculants inorganiques sont disponibles et utilisés depuis longtemps, le développement des flocculants à base de polymères organiques, notamment les polyélectrolytes de synthèse, a présenté une grande avancée dans le processus de floculation. Ainsi par rapport aux électrolytes minéraux classiques (sels de fer et d'aluminium), les flocculants organiques de synthèse présentent plusieurs avantages comme l'efficacité et le rendement élevé pour l'utilisation de faibles quantités, l'obtention de volume de boue réduit grâce à l'absence de sels insolubles apportés au processus et la non modification des propriétés physicochimiques de l'eau traitée d'où la possibilité de sa réutilisation. Parmi ces flocculants, les polyacrylamides sont devenus les flocculants organiques les plus largement utilisés pour faciliter la séparation solide/liquide, grâce à leur efficacité, leur souplesse de fabrication et leur rentabilité économique.

Les polyacrylamides (PAM) linéaires sont des polymères de hauts poids moléculaires, solubles dans l'eau, dont le squelette de base est composé d'unités répétitives de monomères d'acrylamides (AMD). En plus de leur principal usage pour le traitement de l'eau, ces polymères sont aussi utilisés pour d'autres applications comme la stabilisation des sols et la récupération assistée du pétrole et sont impliqués dans divers processus industriels (industrie cosmétique, textile, papeterie). Plusieurs types (anioniques, cationiques, linéaires, réticulés) de PAM existent sous différentes formes (sec sous forme de poudre, flacons ou granules; liquide sous forme d'émulsion ou de dispersion). Dans le domaine du traitement de l'eau, ce

sont les PAM linéaires anioniques, composés de co-monomères d'acrylamide et d'acide acrylique, qui sont les plus utilisés.

Les flocculants à base de polyacrylamide anioniques sont utilisés pour la clarification des eaux potables, des eaux usées et industrielles. En France, parmi les industriels utilisateurs de ces flocculants, les industries de granulat occupent une place importante. Ces industries consomment aujourd'hui environ 900 tonnes de PAM par an pour le recyclage des eaux de procédés et la clarification des effluents (UNPG 2013). En raison des exigences réglementaires mises en place depuis quelques années (Arrêté ministériel du 22 septembre 1994 § 18.2.1), imposant le recyclage total des eaux dans l'installation et interdisant les rejets dans l'environnement, l'usage des flocculants de PAM pour le traitement des eaux de procédés chargées en particules fines est amené à se généraliser dans l'industrie de granulat mais aussi dans les autres activités industrielles générant ce type d'effluents. Les systèmes de recyclage impliquent généralement une étape de floculation à l'aide des PAM suivie d'une étape de clarification en lagunes de décantation à ciel ouvert (figure 1). A partir de ces lagunes, des échanges avec le milieu environnant peuvent avoir lieu, comme la dissémination des flocculants dans les eaux souterraines et les eaux de surface. Bien que l'usage des flocculants soit considéré aujourd'hui comme un enjeu environnemental important par les autorités administratives en charge de la protection des espaces naturels et par les industriels concernés, il n'existe aucune étude scientifique complète et pluridisciplinaire qui puisse leur apporter des réponses quant aux risques liés à cet usage et leur permettre de prendre éventuellement les mesures appropriées. En raison du caractère très toxique de l'acrylamide pouvant être présent en quantités résiduelles dans le PAM (jusqu'à 0,1 %), et des effets néfastes des PAM anioniques pour certains organismes aquatiques démontrés récemment, ce manque d'information lié à l'impact des flocculants de PAM et leur devenir dans l'environnement doit être comblé.

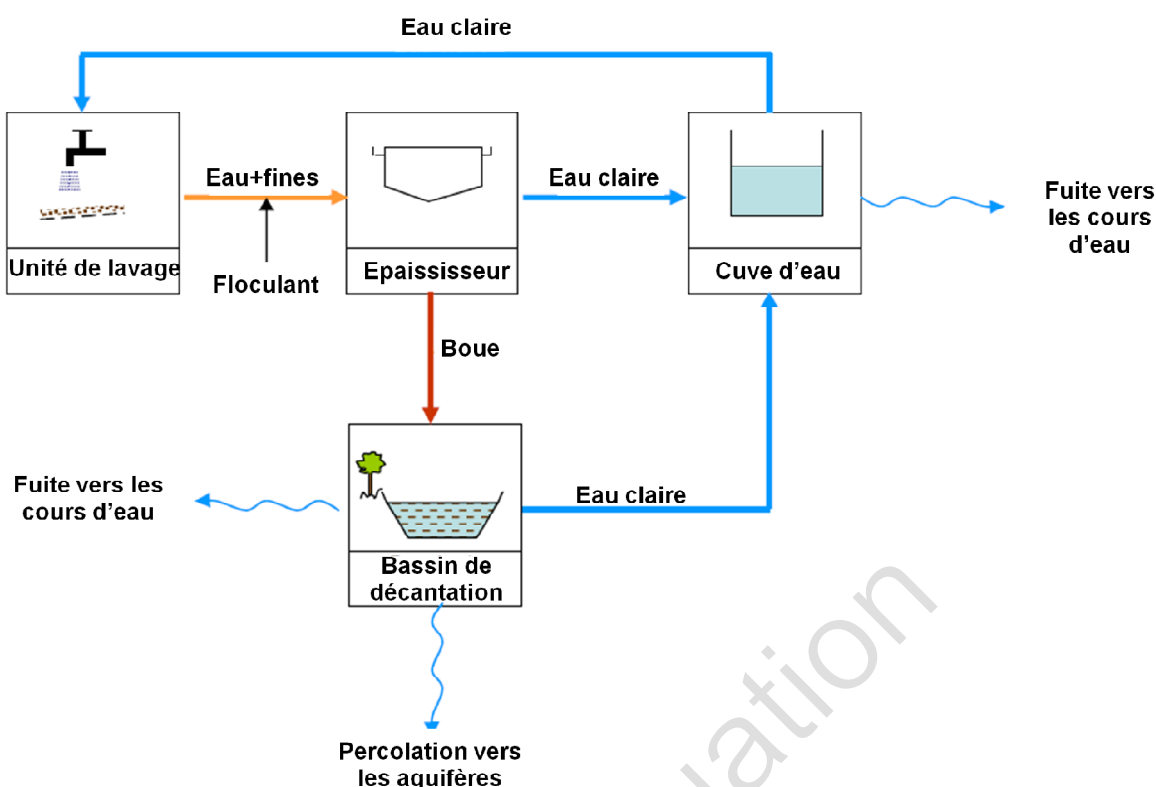


Figure 1: Schéma d'un procédé de floculation classique utilisée dans le traitement des eaux industrielles (Aquapol 2010)

C'est dans ce contexte, qu'a été initié le projet ANR Aquapol en 2010, dans lequel s'intègrent les travaux de cette thèse. Ce projet proposait d'évaluer l'impact du polyacrylamide et de son monomère de base (l'acrylamide), sur les écosystèmes et de fournir aux « utilisateurs » et aux « décideurs » les bases scientifiques et les outils nécessaires aux évaluations d'impact et de risques écologiques liés à l'usage des flocculants de PAM dans les industries de granulat. Il s'agissait d'un projet pluridisciplinaire dont l'objectif principal était d'étudier les mécanismes biogéochimiques de dégradation et de transfert de l'acrylamide et du polyacrylamide dans les eaux industrielles (eau de procédé et eau interstitielle des boues), les eaux naturelles (souterraines et de surface) et les boues de décantation.

Les travaux de cette thèse sont axés sur l'étude des interactions de l'acrylamide et du polyacrylamide avec des phases particulières d'un site de granulat. Ces interactions peuvent renseigner sur le potentiel de rétention de ces deux molécules par le compartiment particulaire *in situ*, et aident à déterminer le devenir de ces molécules dans le milieu naturel.

Le travail de cette thèse s'articule en quatre grandes parties. Le chapitre I de ce manuscrit est une synthèse bibliographique sur les caractéristiques physico-chimiques de l'AMD et du PAM, leurs méthodes d'analyse ainsi que leur présence et devenir dans l'environnement. Ce premier chapitre contient une revue biobibliographique publiée dans le cadre du projet Aquapol sur les mécanismes de transfert et de dégradation des flocculants à base de PAM dans les hydrosystèmes.

Le chapitre II est consacré à l'étude de l'acrylamide, molécule particulièrement toxique, et potentiellement présente en quantités résiduelles dans les PAM. Une méthode d'analyse de l'AMD en HPLC/MS/MS développée dans le cadre de cette thèse pour quantifier l'AMD dans des échantillons aqueux, y est décrite. Ensuite, une étude des interactions de l'AMD avec des particules de boue d'un site de granulat et deux phases argileuses, avec des tests d'adsorption (en fonction du temps, de la concentration d'AMD et du pH), est présentée.

Le chapitre III présente une étude des interactions du PAM avec des particules solides présentes dans le site de granulat (boue et argiles). Les tests d'adsorption réalisés sous différentes conditions physico-chimiques (pH, force ionique, concentration) y sont décrits. L'effet de ces conditions sur les propriétés de charge du PAM et des surfaces solides et leurs impacts sur les capacités et les mécanismes d'adsorption sont discutés. La dernière partie de ce chapitre est destinée au suivi de l'AMD résiduel contenu dans le PAM, durant les essais d'adsorption du PAM.

Le chapitre IV consiste en une étude préliminaire de la photodégradation du PAM et son AMD résiduel pour estimer l'effet des rayonnements ultraviolets sur la dégradation du PAM et de l'AMD résiduel.

Finalement, ce manuscrit se termine par une conclusion générale et les perspectives de ces travaux.

Chapitre I: Synthèse bibliographique

PDF Pro Evaluation

L'acrylamide (AMD) est utilisé sous sa forme monomérique principalement dans deux applications. La première, qui consomme environ 0,1% de l'AMD produit en Europe, consiste en la fabrication des gels d'électrophorèse de polyacrylamide qui servent à la séparation des acides nucléiques dans les établissements de recherche, les universités et les hôpitaux. En second lieu, les monomères d'AMD peuvent entrer dans la formulation des agents de scellement pour les joints, utilisés principalement pour étanchéifier les conduites d'égouts. En Europe, la production de ces agents a cessé depuis 1997, et les joints à base d'acrylamide ne sont plus utilisés (European Commission 2002). La plus grande consommation d'AMD est liée à son utilisation pour la fabrication des polymères de polyacrylamide (PAM). En Europe, 99,9% de la consommation totale de l'AMD est liée à la production des PAM (European Commission 2002). Ces polymères peuvent être utilisés dans plusieurs domaines et pour des applications variées. En papeterie, ils sont utilisés comme agents de rétention pour les fibres de papiers, comme adjuvants d'égouttage ou floculants. Lors de la récupération assistée du pétrole, ils sont ajoutés pour augmenter la viscosité du fluide et optimiser les taux d'extraction. En agriculture, ils sont appliqués pour prévenir la dégradation du sol et améliorer l'efficacité de l'irrigation. Les PAM entrent aussi dans la formulation des revêtements et peintures pour en améliorer la pigmentation, et dans les produits textiles comme agents de collage et répulsifs d'eau. La principale application des PAM demeure le traitement de l'eau où ils sont utilisés comme floculants pour améliorer la séparation solide/liquide dans les eaux contenant des matières en suspension. Cette dernière application représente 65% de la consommation totale du PAM (IARC 1994) aux USA. En Europe, la consommation de PAM pour le traitement des eaux usées et potables est estimée à 50 000 tonnes par an (European Commission 2002). Les floculants à base de polyacrylamide sont utilisés pour la clarification des eaux brutes, le traitement des effluents des stations d'épuration et le traitement des effluents industriels.

Dans les industries de granulat, les polyacrylamides sont utilisés dans deux principales applications. D'une part, ils sont utilisés pour clarifier les eaux usées et répondre aux exigences de la législation interdisant les rejets dans l'environnement (Arrêté ministériel du 22 septembre 1994, article 18.2.1). D'autre part, les PAM servent pour la clarification et le recyclage des eaux de procédé, ce qui permet une économie d'eau. Cette dernière application présente un enjeu économique important pour les producteurs de granulat, principalement à cause des gros volumes d'eau utilisés (plusieurs milliers de m³ par jour) pour le lavage d'une grande partie des granulats produits (environ 60%, soit 260 millions de tonnes par an). En

plus, l'utilisation des flocculants permet la réduction du nombre et des surfaces des bassins de décantation ainsi que le volume de boues produites qui sont ensuite stockées dans des lagunes de décantation.

Les polyacrylamides sont employés dans de nombreux procédés industriels grâce à leur grande efficacité dans le procédé de floculation. Le PAM étant un polymère d'AMD, il est important de s'intéresser aux voies de synthèses de ces deux composés, ainsi que de détailler leurs propriétés physico-chimiques qui font des macromolécules de PAM de bons candidats à la séparation de phase.

1- Synthèse et propriétés physico-chimiques de l'AMD et du PAM

L'acrylamide (AMD) est un solide cristallin inodore très soluble dans l'eau (2 155 g/L à 30°C) et soluble dans de nombreux solvants organiques comme le méthanol, l'éthanol et l'acétone. Il est généralement synthétisé à partir de l'hydratation de l'acrylonitrile avec de l'acide sulfurique (entre 90 et 100°C) ou par hydratation catalytique à l'aide de catalyseurs de cuivre (World Health Organization 1985). Ses principales propriétés physiques et chimiques sont présentées dans le tableau 1. La solubilité très élevée de l'AMD dans l'eau et sa petite taille sont à l'origine de la forte affinité de cette molécule vis à vis des phases aqueuses par rapport aux phases organiques (faibles coefficients de partage).

Tableau 1: Propriétés physique et chimiques de l'acrylamide

Formule chimique	C_3H_5NO	(Vershueren 2001)
Masse molaire	71,08	(Vershueren 2001)
Point de fusion	84,5° C	(Vershueren 2001)
Point d'ébullition	192,6° C	(Vershueren 2001)
Densité	1,12 g/ml à 30° C	(Budavari <i>et al.</i> 2001)
Tensions de vapeur	0,9 Pa à 25°C 4,4 Pa à 40°C	(Carpenter & Davis 1957)

	9,3 Pa à 50°C	
Solubilité	2 155 g/L à 30°C	(Vershueren 2001)
Coefficient de partage Log K _{ow}	-0,67 (octanol/eau)	(Hansch <i>et al.</i> 1995)
Coefficient de partage Log K _{oc}	1 (carbone organique/eau)	(Hazardous Substances Data Bank 2005)
Facteur de bioconcentration	1 pour les alevins de truite	(Petersen <i>et al.</i> 1985)

Chimiquement, l'AMD contient deux groupements fonctionnels : la double liaison vinylique carbone-carbone et le groupement amide (figure 2). Le groupement amide peut être impliqué dans différentes réactions comme l'hydrolyse, la déshydratation et l'alcoolyse. La double liaison insaturée de l'AMD lui confère la majeure partie de sa réactivité chimique. En effet, à cause de son caractère électrophile, cette liaison est très active avec les composés nucléophiles comme les protéines et est responsable de la plupart des effets toxiques de l'acrylamide (réactivité vis-à-vis des protéines et de l'ADN). Elle est également impliquée dans l'oxydation de l'AMD pour former la glycidamide.

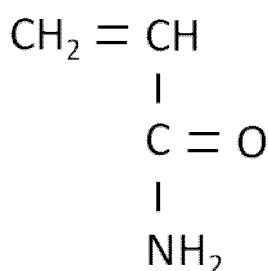


Figure 2: Structure de l'acrylamide

L'AMD est le composé de base utilisé dans la production des polymères de PAM. Pendant le processus de polymérisation, la double liaison vinylique initialement présente dans les monomères d'AMD, est éliminée. Les polymères de PAM ainsi produits sont relativement inertes chimiquement dans les conditions normales, même si le groupement amide du PAM peut subir des réactions d'hydrolyse et produire de l'ammoniac ou un acide carboxylique.

Les PAM peuvent être produits sous forme cationique, anionique ou non ionique (figure 3). Les PAM non ioniques contiennent uniquement des unités d'AMD. Les PAM cationiques sont produits par copolymérisation de l'acrylamide et du diméthylaminoéthyl acrylates, tandis que les PAM anioniques sont synthétisés par copolymérisation de l'acrylamide et de l'acide acrylique ou par hydrolyse du groupement amide du PAM. Le pourcentage des copolymères chargés (diméthylaminoéthyl acrylates ou acide acrylique) introduits dans la chaîne du polymère détermine sa densité de charge. Cette densité de charge reflète l'intensité de la charge positive ou négative portée par le PAM, et représente une propriété importante à prendre en compte lors du choix du floculant, en fonction de la matrice à traiter (Sharma et al. 2006, Steven Green & Stott 2001). En plus de la densité de charge, le poids moléculaire est la seconde propriété à considérer. Le poids moléculaire (MW) des PAM linéaires commercialisés s'étend de 1 à 30 millions de grammes par mole (g/mol). Un haut poids moléculaire est important pour une bonne efficacité des floculants de PAM puisqu'une seule molécule de polymère peut adsorber plusieurs particules en même temps. En se basant sur le MW, les industries de coagulants et de floculants ont proposé une classification des PAM, présentée dans le tableau 2 (Barvenik 1994).

Tableau 2: Classification des polymères selon leur poids moléculaire (MW)

(Barvenik 1994)

Classification	Masse (g/mol)
Faible MW	$< 10^5$
Moyen MW	$10^5 - 10^6$
Haut MW	$1 - 5 \times 10^6$
Très haut MW	$> 5 \times 10^6$

Les PAM peuvent être synthétisés avec des propriétés différentes (charge, densité de charge, poids moléculaire, structure linéaire ou enroulée) pour une adaptation et une efficacité maximales compte tenu des matrices à traiter. En plus de leur flexibilité de synthèse, ces polymères sont simples d'utilisation, rapidement solubles dans les milieux aqueux, et ils sont

très efficaces même à faibles doses (quelques milligrammes par litre) (Ahmad et al. 2008, Sharma et al. 2006). Leur utilisation présente également un intérêt économique non négligeable. Tous ces avantages font des PAM de bons flocculants, largement utilisés dans le domaine du traitement de l'eau à grande échelle.

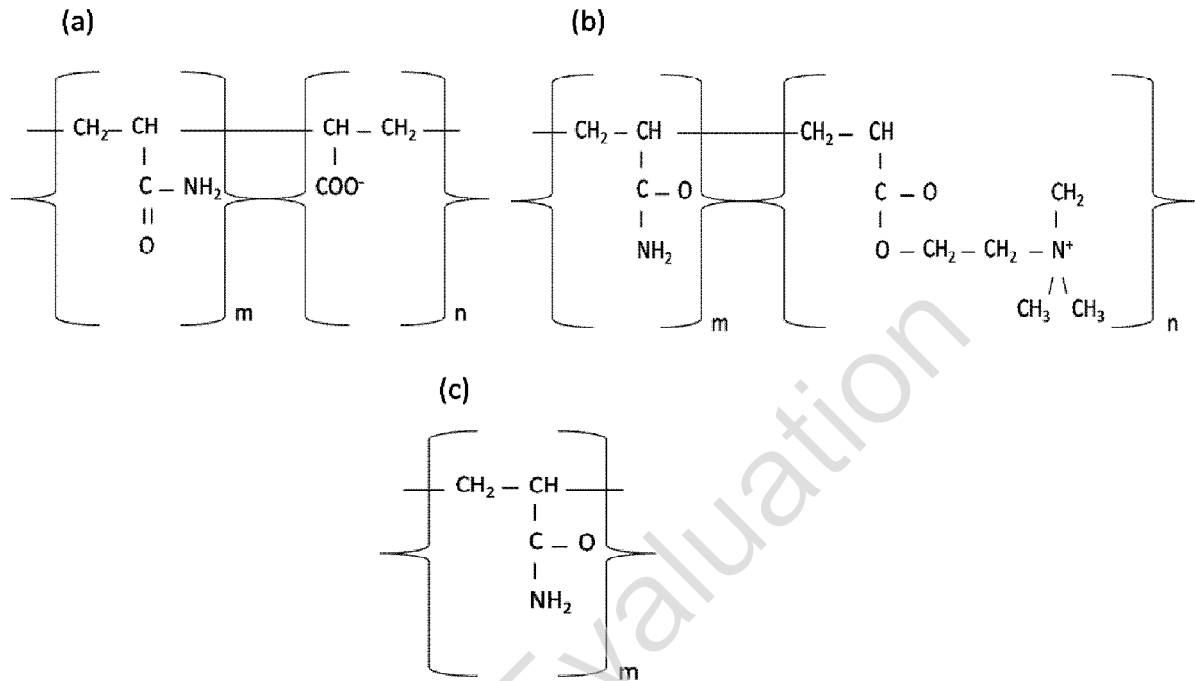


Figure 3: Structure des PAM (a) anioniques, (b) cationiques et (c) non ioniques

Deux principaux mécanismes sont mis en jeu lors de la floculation des particules colloïdales sous l'action des PAM, dépendamment des propriétés des particules présentes dans l'eau et surtout les propriétés des PAM utilisés. Ces mécanismes sont :

- La floculation par neutralisation de charge (figure 4): ce mécanisme se base sur l'utilisation de PAM fortement cationiques (densité de charge élevée) pour faire décanter des particules négativement chargées (Zhou & Franks 2006). Les groupements ammoniums quaternaires du PAM s'adsorbent à la surface des colloïdes provoquant leur décharge électrique. Cet effet s'accompagne d'une réduction de la mobilité électrophorétique des particules. L'agglomération des particules adjacentes contigües a lieu lorsque, pour des adjonctions croissantes de polymères cationiques, le potentiel zêta des colloïdes est annulé. Les groupements positifs du PAM interagissent et sont attirés par les régions négatives des particules en suspension, ce qui aboutit à la

formation de flocs très résistants. Les PAM cationiques généralement utilisés présentent souvent des poids moléculaires entre 3 et 10 millions g/mol.

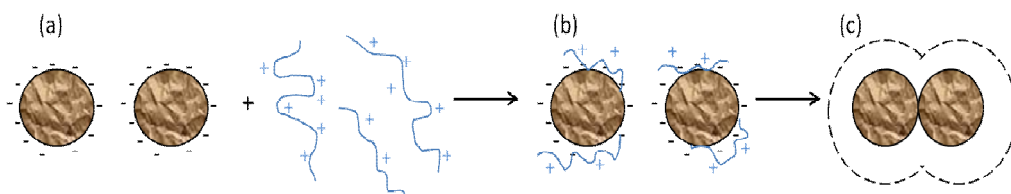


Figure 4: Mécanisme de floculation par neutralisation de charge (a) Particules chargées négativement et PAM cationiques (b) Neutralisation de charges des particules par adsorption des PAM (c) Floculation par annulation du potentiel zêta

- Floculation par adsorption physicochimique des PAM (figure 5) : ce mécanisme de floculation fait intervenir des PAM anioniques ou non ioniques et se traduit par une adsorption des segments de la chaîne du polymère sur plus qu'une particule, les liant ainsi les unes aux autres. En effet, quand le PAM est en contact avec une particule colloïdale, certains de ses groupements fonctionnels s'adsorbent à la surface de la particule tandis que d'autres régions du PAM restent libres en solution. Il en résulte une adsorption du PAM en « séries de boucles » (segments s'étendant en solution) et « trains » (segments adsorbés à la surface). Les segments étendus du PAM peuvent adsorber d'autres particules colloïdales présentes dans la solution pour former des agrégats de particule-polymère-particule où le PAM joue le rôle de pont (Sharma et al. 2006). Les PAM anioniques mis en jeu présentent généralement un très haut poids moléculaires (3-30 millions g/mol). Contrairement aux PAM utilisés dans le mécanisme de neutralisation de charges, les PAM employés dans ce cas doivent présenter une faible densité de charge. Sinon, les répulsions électrostatiques importantes entre les PAM et les particules chargées négativement risquent de compromettre l'efficacité de la floculation. Aussi, les groupements carboxyliques distribués régulièrement le long de la chaîne carbonée peuvent renforcer l'extension du polymère à cause des répulsions électrostatiques.

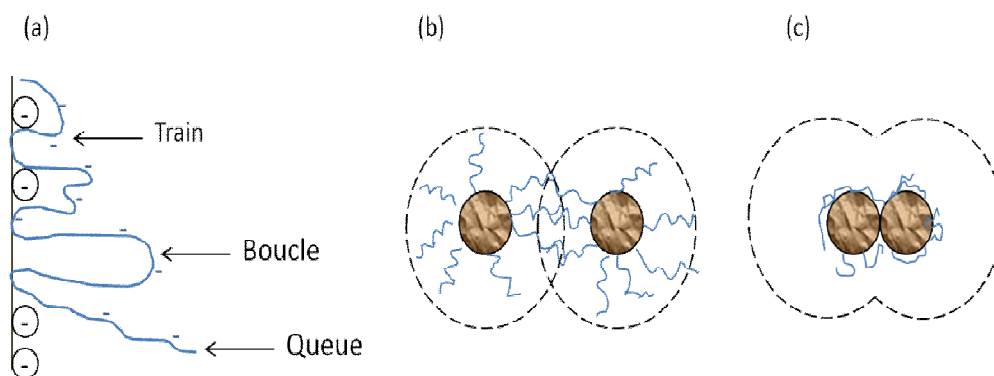


Figure 5: Mécanisme de floculation par adsorption physicochimique (a) Adsorption du PAM aux particules colloïdales (b) Agrégation et liaison des particules par l'intermédiaire du PAM (c) Floculation

Les propriétés physico-chimiques des PAM et AMD font de ces deux composés des molécules difficiles à analyser et à quantifier aux faibles concentrations. En effet, l'AMD, molécule très polaire et très hydrophile, est difficilement retenu dans les colonnes chromatographiques et les cartouches d'extraction. Aussi, à cause de sa petite taille, la détection de l'AMD peut poser d'importants problèmes d'interférences, surtout dans les matrices complexes contenant des impuretés. Inversement, la difficulté d'analyse des PAM vient essentiellement de leurs poids moléculaires très élevés les rendant inadéquats pour une séparation par la plupart des colonnes chromatographiques disponibles sur le marché. Ce haut MW entraîne souvent une élution des PAM dans le volume mort. L'analyse des PAM a été souvent réalisée avec des méthodes non spécifiques présentant souvent des problèmes d'interférences considérables.

2- Analyse de l'AMD et du PAM

2-1- Analyse de l'AMD

La découverte de l'acrylamide, substance neurotoxique, reprotoxique et potentiellement cancérogène, dans les aliments traités thermiquement (où l'AMD est produit par la réaction de Maillard) a attiré l'attention des chercheurs et des organismes (Organisation mondiale de la santé (WHO), Organisation des aliments et de la santé (FAO) des Nations Unies (UN)) qui s'intéressent à la santé publique et à la sécurité des aliments. Ainsi, plusieurs techniques analytiques ont été développées pour déterminer et quantifier l'AMD dans des matrices alimentaires complexes afin de surveiller et contrôler les niveaux d'AMD présents dans « ces

aliments à risques » (frites, chips, pain, biscuits, thé, café, etc) (Becalski et al. 2003, Granby & Fagt 2004, Liu et al. 2008, Tareke et al. 2002, Zhu et al. 2008). Ces méthodes analytiques utilisent généralement les techniques chromatographiques liquides ou gazeuses. Les premiers tests ont été conduits en utilisant la dérivation de l'AMD (bromination de la double liaison) suivie d'une détection par GC-MS (Andrawes *et al.* 1987, Castle 1993, Castle *et al.* 1991). Plus tard, d'autres méthodes par GC-ECD ou GC-MS/MS ont été proposées avec des limites de détection plus faibles et de meilleures performances (sélectivité, sensibilité) (Hamlet et al. 2004, Zhang et al. 2006, Zhang et al. 2007). D'autre part, des méthodes analytiques se basant sur la chromatographie liquide (LC) ont été développées par HPLC-UV (Dionex 2004), HPLC-DAD (Gökmen *et al.* 2005) et HPLC-MS/MS (Becalski et al. 2003). Ces méthodes par LC présentent l'avantage d'éviter l'étape de dérivation mais imposent d'autres étapes de préparation et de purification des échantillons.

Les techniques utilisées pour l'analyse de l'acrylamide dans les matrices alimentaires ont été appliquées aux échantillons aqueux et environnementaux (tableau 3). L'US EPA a proposé une méthode pour l'analyse de l'acrylamide dans des échantillons aqueux par GC/ECD. La méthode se compose de trois étapes : un prétraitement par bromination, une clarification en cartouche et une quantification par GC/ECD. La limite de détection rapportée dans des matrices aqueuses est de 0,032 µg/L et la méthode a été testée sur des échantillons d'eau de rivière, d'effluents d'eaux usées et d'eau de mer. La méthode a montré des rendements de bromination satisfaisants (jusqu'à 85 %) et de bons taux d'extraction de l'AMD à partir des échantillons environnementaux (>98,8%) (US EPA 1996). Plus tard, (Kawata *et al.* 2001) ont développé une méthode d'analyse de composés hydrophiles dont l'AMD, dans des échantillons environnementaux par GC/MS après une étape d'extraction par SPE sur fibre de charbon actif (3 cartouches de 0,5 g en séries). En dépit de la polarité élevée de l'acrylamide, les rendements d'extraction à partir d'un échantillon de 500 ml d'eau étaient satisfaisants (86-106%). Cependant, l'utilisation d'un volume d'échantillon plus important (1000 mL) a nettement réduit les rendements d'extraction (58-82%), à cause de la saturation des sites d'adsorption des fibres de charbon actif. Pour l'extraction de 500 mL d'échantillon, 3 cartouches en série ont été utilisées. L'augmentation du volume de l'échantillon nécessite l'utilisation d'un nombre plus élevé de cartouches montées en série, rendant l'étape d'extraction plus longue et plus coûteuse, et compromettant les taux de récupération de l'AMD. La limite de détection rapportée était égale à 0,02 µg/L et la méthode a été testée sur des échantillons d'eau de rivière.

En plus de la chromatographie gazeuse, des méthodes analytiques se basant sur la chromatographie liquide ont été développées et sont devenues les plus fréquemment utilisées pour les analyses environnementales. Ces méthodes en LC sont discutées dans le chapitre II-2 et consistent en l'utilisation des HPLC/UV, HPLC/MS ou HPLC/MS/MS. Les échantillons à analyser peuvent être injectés directement ou après une étape d'extraction en cartouches. Les méthodes directes sont plus rapides, plus simples et moins coûteuses mais peuvent montrer des problèmes d'interférences, en fonction des matrices à analyser, particulièrement lors de l'injection de volume d'échantillon élevé ($> 200 \mu\text{L}$) (Marín *et al.* 2006). Les méthodes indirectes, plus compatibles avec les échantillons chargés en impuretés, impliquent une étape d'extraction ayant pour but la concentration de l'échantillon pour permettre des détections de teneurs en AMD très faibles (jusqu'à 20 ng/L) (Togola, *et al.* 2014). La concentration de l'AMD est généralement réalisée par extraction en cartouches SPE. L'utilisation des cartouches SPE conventionnelles n'a pas donné lieu à des taux d'extraction satisfaisants à cause de la polarité élevée de l'AMD (Kawata *et al.* 2001, Lucentini *et al.* 2009, Togola *et al.* 2014). Seules les cartouches à base de charbon actif ont montré de bons taux de récupération (jusqu'à 96%) dans l'étude de (Alpmann & Morlock 2008), mais des pourcentages de récupération plus faibles ($< 48\%$) ont également été rapportés (DeArmond & DiGoregorio 2013).

2-2- Analyse du PAM

L'analyse des PAM a toujours représenté un challenge dans le domaine du développement analytique principalement à cause de son haut poids moléculaire qui rend difficile l'utilisation des techniques chromatographiques classiques utilisées pour la quantification des molécules organiques. Une méthode analytique adéquate doit tenir compte des caractéristiques du PAM (structure du PAM en unités répétitives, poids moléculaire, gamme de concentrations naturelles) et des interférences potentielles dues aux effets de la matrice. Les échantillons environnementaux contiennent souvent des particules en suspension, des sels, de la matière organique dissoute et d'autres petites impuretés. Si les particules en suspension peuvent être éliminées par filtration ou centrifugation, les sels seront toujours présents et leur concentration dépend de la nature de l'échantillon. En outre, la matière organique, difficile à éliminer des échantillons environnementaux, peut présenter une absorbance à différentes longueurs d'ondes ce qui représente une contrainte importante pour les méthodes d'analyses spectrométriques.

Tableau 3: Méthodes d'analyse de l'acrylamide dans l'eau

Type d'échantillon	Prétraitement	Technique d'analyse	LD/LQ	Références
Eau de rivière et eaux souterraines	SPE charbon actif (0,5 g)	GC/MS	0,02 µg/L	(Kawata <i>et al.</i> 2001)
Eau de rivière, eaux usées, eau de mer	Dérivation par bromination+extraction L/L	GC/ECD	0,032 µg/L	(US EPA 1996)
Echantillons d'eau	Injection directe	HPLC/UV	10 µg/L	(US EPA 1994b)
Eau potable	SPE charbon actif	HPLC/Fluo	0,025 µg/L	(Alpmann & Morlock 2008)
Eau potable	Injection directe	HPLC (ionique)/ESI+/MS	0,2 µg/L	(Cavalli <i>et al.</i> 2004)
Eau de surface, eau souterraine, eau potable	Injection directe	HPLC (phase inverse) /Ion Sabre APCI/MS/MS	0,1 µg/L	(Marín <i>et al.</i> 2006)
Eau de rivière, eau de	Evaporation de l'eau	HPLC (phase inverse)	0,02 µg/L	(Chu & Metcalfe

Chapitre I. Synthèse bibliographique

ruissellement agricole		/APCI/MS/MS		2007)
Eaux usées, eau de puits, eau de surface	SPE charbon actif	HPLC (ionique) /ESI+/MS/MS	0,02 µg/L	(DeArmond &DiGoregorio 2013)
Eau potable de distribution	SPE charbon actif	HPLC (ionique) /MS/MS	0,02 µg/L	(Lucentini <i>et al.</i> 2009)
Eau potable, eau d'une industrie minière	Echange de solvants (eau-acétonitrile- dichlorométhane)	HPLC (phase hydrophile)/ESI+/MS/MS	17 ng/L	(Backe <i>et al.</i> 2014)
Eau souterraine, eau de source, eau de surface, eau d'une industrie minière	SPE charbon actif	UPLC (phase inverse) ESI+/MS/MS	20 ng/L	(Togola <i>et al.</i> 2014)

Plusieurs méthodes analytiques sont rapportées dans la littérature avec des principes et des caractéristiques différents. Cependant, très rares sont celles qui ne sont pas sujettes aux problèmes d'interférences, particulièrement quand il s'agit d'analyser des échantillons naturels. La plupart de ces méthodes ne sont pas spécifiques et sont sensibles aux impuretés et aux caractéristiques physico-chimiques des échantillons, en plus de leurs limites de détection assez élevées (de l'ordre du mg/L) par rapport aux concentrations naturelles. Dans la bibliographie, 11 méthodes ont été proposées pour quantifier le PAM dans des solutions aqueuses. Ces méthodes avec leurs principes, leurs limites de détection et leurs inconvénients majeurs sont présentées dans le tableau 4. En se basant sur leurs principes, ces méthodes d'analyse peuvent être classées en quatre catégories : (i) des méthodes se basant sur les propriétés physiques du PAM (haut poids moléculaire), (ii) des méthodes se basant sur les propriétés chimiques des groupements amides du PAM, (iii) des méthodes se basant sur les propriétés chimiques des amides et les propriétés physiques du polymère, et (iv) des méthodes spécifiques comme la mesure du carbone organique total (TOC) ou le marquage radioactif (Lu & Wu 2003).

❖ *Méthodes basées sur les propriétés physiques du PAM*

Trois méthodes compatibles avec le haut poids moléculaire du PAM ont été proposées. La première consiste à mesurer la viscosité des échantillons, en supposant que la viscosité d'une solution de PAM est proportionnelle à la concentration du polymère. L'inconvénient majeur de cette méthode est son incompatibilité avec les échantillons naturels étant donné que la viscosité d'un échantillon environnemental dépend des propriétés physico-chimiques de l'échantillon (FI, pH, T), et des propriétés du PAM (degré d'hydrolyse, distribution du MW, etc.) (Jungreis 1981, Mungan 1969). La deuxième méthode, dite par floculation, consiste en l'ajout de kaolinite qui flocule en présence du PAM, la vitesse de floculation étant proportionnelle à la concentration du PAM. Cette méthode est également sensible à différents facteurs comme la teneur en kaolinite ajoutée, le volume de l'échantillon et la salinité de l'eau, qui peuvent altérer jusqu'à 50% la fiabilité de la mesure (Lentz *et al.* 1996). Finalement, la quantification par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) a été proposée présentant l'avantage de séparer le PAM des impuretés de faible MW dans une colonne chromatographique macroporeuse (Hunt *et al.* 1988, Keenan *et al.* 1998). Des détecteurs UV ou à indice de réfraction (RI) ont été utilisés pour la détection. Cette méthode a été appliquée à des échantillons environnementaux sans problèmes d'interférences importants (Lu *et al.* 2003) mais semble inadéquate pour les PAM de très hauts MW qui ne peuvent pas être

séparés même avec les colonnes chromatographiques macroporeuses disponibles sur le marché.

❖ *Méthodes basées sur les propriétés physiques et chimiques du PAM*

Il s'agit du titrage colloïdal (Tanaka & Sakamoto 1993, Ueno & Kina 1985b), de la turbidimétrie (Allison *et al.* 1987, Crummett & Hummel 1963, Kuehne & Shaw 1985, Wimberley & Jordan 1971) et de la polarographie (Dunsch *et al.* 1983, Smith-Palmer *et al.* 1988, Wentzell *et al.* 1987). Ces méthodes sont peu sensibles et posent plusieurs problèmes d'interférences principalement en présence des sels et d'impuretés.

❖ *Mesure du TOC et marquage radioactif*

La quantification par mesure du carbone organique total (TOC) (Lecourtier *et al.* 1990, Stahl *et al.* 1988, Zaitoun & Kohler 1987) est une méthode non sélective et est applicable seulement aux échantillons dépourvus de composés organiques autres que le PAM. Pour une mesure correcte du PAM, la combustion du carbone doit être complète et reproductible. La présence de concentrations élevées en sels dissous peut compromettre cette conversion totale du carbone à cause de la formation préférentielle de carbonate de sodium.

Le marquage des polymères de PAM par des isotopes radioactifs permet une détection du polymère à de très faibles niveaux. Le tritium (Nabzar *et al.* 1988, Pefferkorn *et al.* 1990a) ou le carbone-14 (Lee & Somasundaran 1989), émetteurs de rayons bêta, ont été utilisés pour le marquage du PAM. Cette méthode permet une analyse sélective et fiable du PAM avec de faibles limites de détection (<0,2 mg/L) mais son utilisation demeure limitée pour une quantification du PAM dans le domaine de la recherche et développement et non pas pour des analyses en routine d'échantillons naturels.

❖ *Méthodes basées sur les propriétés chimiques du PAM*

Ces méthodes font appel aux propriétés chimiques du groupement amide du PAM. La spectrométrie de fluorescence a été tout d'abord proposée par (Hendrickson & Neuman 1984) puis améliorée par (Arryanto & Bark 1991) et consiste en la conversion du PAM en un composé hautement fluorescent en passant par son dérivé amine. Elle permet de détecter de faibles niveaux de PAM mais demeure affectée par le degré d'hydrolyse du polymère. D'autre part, une méthode de quantification du PAM par hydrolyse de l'amide et détection de l'ammoniac a été utilisée pour analyser le PAM dans des fluides de forage (McCulley

&Malachosky 1991). Cette méthode est basée sur une oxydation totale de la matière organique dans l'échantillon à analyser et par conséquent ne peut pas convenir pour l'analyse du PAM dans des échantillons qui contiennent initialement des composés organiques (autres que le PAM).

Finalement, la spectrophotométrie UV-Visible peut être utilisée pour quantifier le PAM par mesure directe ou après transformation. (Al Momani &Örmeci 2014) ont proposé une méthode de détection par UV-Vis en ligne où l'absorbance du PAM est mesurée à des longueurs d'ondes entre 191,5 et 750 nm. Cette méthode a montré de bonnes performances pour l'analyse d'échantillons d'eau distillée et présente l'avantage de fournir des données en temps réel. Cependant, elle a montré d'importants problèmes d'interférences pour l'analyse d'échantillons environnementaux à cause de la présence d'impuretés inorganiques et organiques.

Une autre méthode spectrophotométrique a été proposée puis améliorée à plusieurs reprises pour éliminer les problèmes d'interférence. Il s'agit de la méthode par N-bromination basée sur la mesure des groupements amides du polymère (Scoggins &Miller 1975, Scoggins &Miller 1979) détectés sous forme de complexe bleu d'amidon-triiodure. Cette méthode n'a pas montré de problèmes d'interférences avec la plupart des ions majeurs (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- et Br^-) (Taylor *et al.* 1998) mais elle ne peut pas être appliquée à des échantillons contenant des composés organiques contenant des groupements amides (Taylor &Nasr-El-Din 1994). C'est pourquoi, une adaptation de la méthode a été proposée par (Lu &Wu 2001) afin de rendre possible la détermination du PAM dans des échantillons environnementaux contenant de la matière organique dissoute. Cette méthode implique une analyse préalable de l'OM à 254 nm qui permet ensuite de corriger l'absorbance totale mesurée pour le PAM et l'OM présents dans l'échantillon. Cette nouvelle version a montré de bonnes performances et a été utilisée pour analyser des PAM anioniques dans des surnageants d'adsorption du PAM sur des particules du sol (Lu *et al.* 2002). Afin de faciliter l'étude de la distribution et du devenir du PAM dans le sol, (Lu &Wu 2002) ont proposé une troisième version de la méthode par N-bromination pour mesurer le PAM alors qu'il est adsorbé à des particules du sol. Néanmoins, des problèmes d'interférences dus à la présence de la matière organique dans le sol ont été observés (Lu &Wu 2002). C'est pourquoi, l'utilisation de cette méthode pour l'analyse du PAM sous sa forme adsorbée requiert une élimination préalable de la matière organique des échantillons de sols (Lu &Wu 2002).

La méthode de quantification du PAM par N-bromination implique plusieurs étapes : la bromination des groupements amides du PAM pour former des N-bromo amides, l'élimination de l'excès de brome par ajout de formiate de sodium, l'oxydation de l'iodure en iode sous l'action des N-bromo amides et la détection de l'iode sous forme d'un complexe d'amidon-triiodure par spectrométrie UV. Ces différentes étapes rendent la méthode lente et risquent d'augmenter les incertitudes de mesures. Aussi, cette quantification indirecte du PAM n'est pas très sensible ce qui aboutit à des limites de détection relativement élevées (environ 0,5 mg/L). De plus, à cause des problèmes d'interférences potentiels lors de l'analyse d'échantillons contenant de la matière organique, une analyse préalable de la MO doit être faite pour corriger l'absorbance totale mesurée, comme suggéré par (Lu & Wu 2001). Néanmoins, comparée aux autres méthodes proposées, la méthode d'analyse par N-bromination reste la plus adéquate et la plus simple à mettre en œuvre et fait partie des méthodes les plus sensibles pour quantifier les PAM de hauts poids moléculaires. Aussi, pour les échantillons pauvres en matière organique, cette méthode ne pose pas de problèmes d'interférence et n'implique aucune étape de préparation. Elle est également peu sensible aux variations de pH et des concentrations en sels contrairement à la plupart des autres méthodes proposées. Pour cela, cette méthode représente la méthode la plus couramment utilisée, y compris par les fabricants du PAM. Pour essayer de résoudre ce problème lié à l'analyse des PAM de haut MW, des essais ont été conduits par le BRGM (au cours du projet Aquapol) pour proposer une méthode chromatographique par exclusion stérique pour la quantification de faibles teneurs en PAM de haut MW (environ 10.10^6 Da). Cependant, aucune des colonnes chromatiques commerciales n'ont permis d'aboutir à des résultats satisfaisants. Pour remédier à ce problème, la société SNF Floerger (fabricants de PAM) a entrepris un programme de recherches scientifiques avec l'Université de Pau et des Pays de l'Adour pour l'élaboration de colonnes chromatographiques compatibles avec les flocculants à base de PAM de très hauts poids moléculaires. A ce jour, ces projets sont toujours en cours de développement.

Les méthodes analytiques développées et adaptées à l'analyse de l'AMD dans des matrices complexes telles que les matrices environnementales, ont été utilisées pour quantifier la présence de ce composé dans le milieu naturel, comprendre son impact sur les écosystèmes terrestres et aquatiques et déterminer ses mécanismes de transfert dans l'environnement. Concernant le PAM, les données sur les teneurs naturelles restent très limitées en raison des contraintes analytiques décrites précédemment. Son impact sur les organismes vivants et son

devenir dans l'environnement sont mieux traités dans la littérature, même si les concentrations et les conditions utilisées dans la bibliographie restent éloignées des conditions naturelles.

PDF Pro Evaluation

Tableau 4 : Techniques d'analyse du polyacrylamide

Méthodes	Principe de la méthode	LD/ LQ	Inconvénients	Références
Mesure de viscosité	La concentration de PAM est directement proportionnelle à la viscosité de la solution	0,2 mg/L	-Non compatible avec les échantillons à cause de sa sensibilité aux changements des caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon (FI, T, pH) et caractéristiques du PAM (hydrolyse, distribution du MW, etc)	(Jungreis 1981, Mungan 1969)
Méthode par floculation	En présence du PAM, la kaolinite flocule. La vitesse de floculation est proportionnelle à la concentration du PAM	0,1 mg/L	-Sensible à la teneur en kaolinite, le volume de l'échantillon, sels -Interférences avec l'OM	(Lentz <i>et al.</i> 1996)
Chromatographie d'exclusion stérique	Analyse en deux étapes : une séparation des PAM et des impuretés dans la colonne chromatographique puis une détection par ultraviolet (UV) ou par des détecteurs à indice de réfraction	0,01 -0,2 mg/L	-Difficulté à trouver des colonnes chromatographiques compatibles avec les PAM de très haut MW (10^6 - 10^7 g/mol)	(Hunt <i>et al.</i> 1988, Keenan <i>et al.</i> 1998, Lu <i>et al.</i> 2003)

Titrage colloïdal	Titration d'un polyélectrolyte avec un autre polyélectrolyte de charge opposée en présence d'un indicateur coloré	Non rapporté	-Peu sensible et interférences avec les sels et le pH	(Tanaka & Sakamoto 1993, Ueno & Kina 1985a)
Turbidimétrie	Formation d'un complexe insoluble suite à la réaction du PAM avec un autre produit (trichlorure d'aluminium, chlorure stannique). Ce complexe demeurant en suspension est mesuré par diffusion de la lumière à l'aide d'un turbidimètre, ou par spectrométrie	0,1-1 mg/L	-Nécessité de grands volumes d'échantillons -Problèmes d'interférences avec les sels, surfactants, impuretés colorées	(Allison <i>et al.</i> 1987, Crummett & Hummel 1963, Kuehne & Shaw 1985, Wimberley & Jordan 1971)
Polarographie	Après adsorption du PAM sur une électrode en mercure, la quantité d'adsorption est mesurée par polarographie par courant alternatif en utilisant la capacité de la double couche ou par polarographie par courant continu en utilisant la variation des flux maxima	0,7-10 mg/L	-Interférences importantes avec plusieurs composés comme les sels, l'acide humique et les surfactants	(Dunsch <i>et al.</i> 1983, Smith-Palmer <i>et al.</i> 1988, Wentzell <i>et al.</i> 1987)
Mesure du carbone organique	Après combustion ou oxydation du PAM, la concentration du PAM est mesurée à partir de la teneur de CO ₂	0,2 mg/L	-Pas de spécificité pour le PAM : combustion de toute l'OM de	(Lecourtier <i>et al.</i> 1990, Stahl & Sculz 1988, Zaitoun & Kohler

totale	produite		l'échantillon	1987)
			-Interférences avec l'OM et les concentrations élevées en sels	
Marquage radioactif	Utilisation de PAM marqué au carbone 14 ou au tritium qui peut être analysé par les méthodes de scintillation ou par les détecteurs de radioactivité	< 0,2 mg/L	-Non applicable aux échantillons naturels -Nécessité d'utiliser des PAM radioactifs	(Lee &Somasundaran 1989, Nabzar <i>et al.</i> 1984, Pefferkorn <i>et al.</i> 1988, Pefferkorn <i>et al.</i> 1990b)
Spectrométrie de fluorescence	Conversion du PAM en son dérivé amine par le réarrangement de Hoffman. Ce dérivé, en présence d'un agent fluorescent, est mesuré comme composant hautement fluorescent	0,02 µg/L	-Interférences avec les amides et les amines présents dans l'échantillon -Affecté par le degré d'hydrolyse du PAM	(Arryanto &Bark 1991, Hendrickson &Neuman 1984)
Hydrolyse de l'amide et détection de l'ammoniac	Hydrolyse des groupements amides du PAM qui sont par la suite mesurés sous forme d'ions ammoniacs	1-10 mg/L	-Problèmes d'interférences pour les échantillons contenant de la matière organique avec des groupements amides	(McCulley &Malachosky 1991)

Analyse spectrométrique par UV-Vis en ligne	Mesure directe de l'absorbance du PAM à des longueurs d'onde entre 191,5 et 240 nm	0,05-1,35 mg/L	-Problèmes d'interférences avec les impuretés organiques et inorganiques	(Al Momani &Örmeci 2014)
N-bromination	N-bromination des groupements amides du PAM qui sont ensuite détectés sous forme de complexe amidon-triiodide par spectrométrie UV	0,1-0,5 mg/L	-Interférences possibles avec l'OM présente dans l'échantillon ce qui requiert une analyse préalable de l'absorbance de l'OM à 254 nm qui est par la suite soustraite du signal total mesuré	(Lu &Wu 2002, Lu et al. 2002, Lu &Wu 2001, Scoggins &Miller 1975, Scoggins &Miller 1979)

3- L'AMD et le PAM dans l'environnement

3-1- Présence de l'AMD et du PAM dans l'environnement

Le PAM peut être libéré dans l'environnement principalement à l'issue de son utilisation pour la stabilisation des sols et pour le traitement de l'eau. Très peu de données existent dans la littérature concernant les teneurs réelles en PAM présentes dans l'environnement. (Lentz *et al.* 1996) ont rapporté qu'après une application continue du PAM (10 mg/L) pendant plus que 3 heures pour stabiliser le sol et augmenter les taux d'infiltration de l'eau, les concentrations de PAM mesurées dans les eaux de ruissellement sont égales à celles introduites dans les flux d'entrée. (Malik *et al.* 1991) ont étudié la mobilité du PAM dans le sol à l'aide de PAM marqué. Ils ont conclu à une faible mobilité du PAM après son application sur le sol en raison de son adsorption rapide et importante aux particules du sol. Même si la quantification du PAM reste problématique à cause des contraintes analytiques, à ce jour, il n'existe pas de bilans complets d'estimation des quantités de PAM rejetées dans l'environnement à partir des différentes applications.

L'acrylamide peut être introduit dans l'environnement en raison de son utilisation sous forme de monomère, mais également en raison de l'utilisation des PAM contenant de l'AMD résiduel. Même si les teneurs en AMD résiduel dans les PAM sont réglementées en Europe et ne peuvent pas dépasser 0,1% (EC 1999), compte tenu des masses de PAM utilisées (100 000 tonnes/an dans l'EU) , des quantités importantes d'AMD résiduel peuvent être attendues. A titre d'exemple, les émissions européennes d'AMD ont été estimées à 6,3 kg/jour vers l'eau et 103 kg/jour vers l'air en 2002 (European Commission 2002). Dans son inventaire des rejets des produits chimiques toxiques, l'US EPA a rapporté qu'environ 18,16 tonnes d'AMD ont été rejetés dans l'environnement (sol et eau) entre 1987 et 1993 (US EPA 1994a). Malgré ces quantités non négligeables rejetées dans l'environnement, les teneurs en AMD mesurées dans les échantillons environnementaux sont la plupart du temps peu élevées, probablement à cause du fort potentiel de biodégradation de l'AMD (section III-2).

Dans une étude de l'US EPA menée sur cinq sites industriels producteurs d'acrylamide et de polyacrylamide, l'AMD (1,5 mg/L) a été seulement détecté dans un échantillon d'eau et pas d'AMD n'a été mesuré dans des échantillons d'air ou de sols (Howard 1989). Des concentrations en AMD entre 0,3 µg/L et 5 mg/L ont été mesurées dans des écosystèmes terrestres et aquatiques à proximité de sites industriels utilisant l'acrylamide et/ou le

polyacrylamide (Chang *et al.* 2002, Weideborg *et al.* 2001). Dans une revue bibliographique (European Commission 2002) traitant des rejets d'acrylamide dans l'environnement, les concentrations en AMD rapportées étaient généralement faibles et souvent inférieures aux limites de détection des techniques analytiques, particulièrement dans des eaux de rivière, des eaux estuariennes, marines et potables (Brown & Rhead 1979, DeCarlo 1978, Going & Thomas 1979). Les valeurs les plus élevées ont été mesurées dans des effluents d'un site de production de PAM (Going 1978) et dans des eaux usées contenant des effluents d'une industrie de production d'acrylamide (Croll *et al.* 1974). Des quantités d'AMD entre 0,47 µg/L et 125 µg/L ont été également détectées dans des eaux de procédés de différentes industries (mines, papiers et argiles). La concentration la plus élevée rapportée dans la littérature a été mesurée dans des eaux de puits situés à côté d'une route où des joints à base d'AMD ont été utilisés lors de la construction des égouts (Igisu *et al.* 1975).

Peu d'études ont été conduites ces dernières années pour mesurer les concentrations naturelles d'acrylamide dans l'environnement et le caractère biodégradable de l'AMD a été souvent mis en avant comme un argument en faveur du faible risque environnemental lié à cette molécule. (DeArmond & DiGoregorio 2013) ont rapporté des teneurs en AMD jusqu'à 1 µg/L dans des échantillons d'eaux environnementales (effluent d'usine de traitement des eaux usées et eaux de puits). Dans des échantillons d'eaux de rivière et d'eaux de ruissellement d'un terrain agricole où des boues municipales ont été appliquées, de faibles teneurs en AMD (<LQ – 0,16 µg/L) ont été trouvées (Chu & Metcalfe 2007).

Dans les industries de granulat, où d'importantes quantités de flocculants à base de polyacrylamide sont utilisées, des teneurs variables en AMD ont été mesurées dans les eaux de procédés ou les boues de décantation. Dans une industrie de granulat, (Backe *et al.* 2014) ont détecté 0,28 µg/L d'AMD dans les eaux d'un bassin de rétention après ajout des flocculants et 0,047 µg/L d'AMD dans les eaux de procédé recyclées et réutilisées. (Junqua *et al.* 2014) ont aussi rapporté de faibles teneurs d'acrylamide dans des échantillons d'eaux et de boue d'une carrière de granulat. Quand la concentration était significative (supérieure à la limite de quantification), la teneur en AMD mesurée ne dépassait pas 16,4 µg/L. Dans un tuyau d'évacuation des boues vers le bassin de décantation, l'acrylamide a été détecté à une concentration de 1,19 µg/L (US Department of Health and Human Services 2008). Dans une étude de suivi de l'acrylamide dans différents points d'une industrie de granulat (Touzé *et al.* 2014), ont confirmé que l'acrylamide présent dans le produit commercialisé de PAM est libéré dans le circuit d'eau (0,41-5,66 µg/L). Les auteurs ont aussi mis en évidence le transport de l'acrylamide vers le milieu environnant puisqu'une contamination en AMD d'un

bassin proche de l'installation (0,07-0,08 µg/L) et des eaux souterraines (0,01-0,02 µg/L) a été détectée. Finalement, des teneurs en AMD entre 4-26 µg/kg ont été trouvées dans les bassins de décantation anciens et actuels, témoignant d'une possible accumulation de l'acrylamide dans la boue (Touzé *et al.* 2014). Les teneurs d'AMD mesurées dans les différents lieux d'application du PAM sont inférieures ou comparables aux PEC (Predicted Environmental Concentration) estimées dans les sites de production et d'utilisation de l'AMD et/ou du PAM et sont inférieures aux PNEC (Predicted No Effect Concentration) fixées pour les organismes terrestres et aquatiques (tableau 5).

Tableau 5: PEC et PNEC de l'AMD (European Commission 2002)

Compartiment	Milieu	PEC	PNEC
Aquatique	Eau	1,05-50,05 µg/L	20 µg/L
	Sédiment	5 µg/kg	
Terrestre	Sol	0,17 µg/kg	220 µg/L
	Eau		20 µg/L

PEC : Predicted Environmental Concentration (estimées sur les sites d'application et de production de l'AMD et/ou du PAM)

PNEC: Predicted No Effect Concentration

3-2-Effets de toxicité de l'AMD et du PAM sur les organismes vivants

La toxicité de l'acrylamide a été largement étudiée et est bien documentée dans la littérature scientifique (Caulfield *et al.* 2002, European Commission 2002, INRS 1992, King & Noss 1989, US EPA 1994a, 2007). L'acrylamide est un composé hautement toxique qui peut être absorbé par les organismes à travers toutes les voies d'exposition, y compris la voie intraveineuse, intrapéritonéale, sous-cutanée, intramusculaire, orale et cutanée. C'est un irritant aigu pour les yeux, la peau et les voies respiratoires. En exposition aiguë, l'AMD est toxique pour les organismes terrestres et aquatiques (tableau 6). Sur la base de plusieurs travaux, l'AMD a été classé par l'US EPA comme cancérigène et reprotoxique pour les animaux et irritant et neurotoxique pour les hommes et les animaux (US EPA 1994a). Récemment, une synthèse bibliographique de la toxicocinétique avec les voies d'absorption, la distribution et le métabolisme de l'AMD, ses effets mutagènes, clastogènes, cancérigènes,

neurotoxiques, génotoxiques et reprotoxiques a été réalisée par l'(US EPA 2010). En France, l'AMD a été classé par le (CNRS 2008), sur une échelle de trois, comme substance cancérogène et mutagène de niveau 2 et reprotoxique de niveau 3.

Tableau 6: Toxicité aiguë de l'AMD (European Commission 2002)

Espèce	LC ₅₀
Rat	150-250 mg/kg (voie orale) 400 m/kg (voie cutanée)
Souris	107 mg/kg (voie orale)
Lapin	150-180 mg/kg (voie orale) 1 148 mg/kg (voie cutanée)
Invertébré aquatique : <i>Daphnia magna</i>	90-230 mg/L
Poisson : <i>Lepomis macrochirus</i>	100-260 mg/L

Contrairement à l'AMD, le PAM a été souvent considéré comme non toxique pour les organismes supérieurs (Seybold 1994). Cependant, des études de toxicité conduites sur des micro-organismes aquatiques comme les daphnies et les fretins ont révélé des effets toxiques des flocculants à base de polyélectrolytes, avec un effet plus que 1 000 fois plus important pour les polyélectrolytes cationiques par rapport aux anioniques (Hamilton *et al.* 1994). Pour cette raison, une plus grande attention a été portée sur la classe des flocculants cationiques. Ces derniers peuvent affecter l'intégrité des membranes cellulaires et les effets sont généralement dépendants de la densité de charge, du poids moléculaire et du caractère hydrophobe des PAM cationiques (Toimofeeva *et al.* 1994). Les effets des PAM anioniques, ont été testés récemment sur des organismes d'eau douce. (Acharya *et al.* 2010) ont rapporté une LC₅₀ égale à 152 mg/L pour les tests de toxicité aiguë menés sur *Daphnia magna* et une diminution de la croissance et de la fécondité de cette même espèce lors d'une exposition chronique à 1 mg/L de PAM. Les LC₅₀ calculées, pour *Daphnia magna*, pour le PAM et l'AMD sont comparables mais leurs effets toxiques sont différents. En effet, si l'AMD doit sa toxicité à

des effets physiologiques néfastes, l'effet du PAM sur les organismes aquatiques est attribué à la viscosité élevée du polymère plutôt qu'à une toxicité chimique de la molécule de PAM (Harford *et al.* 2011). En effet, l'augmentation de la viscosité du milieu du test due à la présence de PAM peut gêner la locomotion des organismes et donc limiter leur accessibilité aux aliments. L'énergie serait alors utilisée préférentiellement pour leur déplacement, aux dépens de leur croissance et leur reproduction. La disponibilité des aliments destinés à nourrir ces organismes peut également être réduite à cause de leur floculation en présence du PAM (Harford *et al.* 2011). De plus, la fixation des polyélectrolytes anioniques sur les membranes cellulaires peut inhiber le transport des nutriments et des éléments essentiels à l'intérieur des cellules (Bolto & Gregory 2007).

3-3- Transfert et dégradation de l'AMD et du PAM dans les hydrosystèmes : Revue bibliographique

Author's personal copy

Environ Sci Pollut Res
DOI 10.1007/s11356-014-3556-6

DEGRADATION AND TRANSFER OF POLYACRYLAMIDE BASED FLOCCULENTS IN SLUDGES AND INDUSTRIAL AND NATURAL WATERS

Transfer and degradation of polyacrylamide-based flocculants in hydrosystems: a review

A. G. Guezennec · C. Michel · K. Bru · S. Touze · N. Desroche ·
I. Mnif · M. Motelica-Heino

Received: 1 July 2014 / Accepted: 3 September 2014
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

Abstract The aim of this review was to summarize information and scientific data from the literature dedicated to the fate of polyacrylamide (PAM)-based flocculants in hydrosystems. Flocculants, usually composed of PAMs, are widely used in several industrial fields, particularly in minerals extraction, to enhance solid/liquid separation in water containing suspended matter. These polymers can contain residual monomer of acrylamide (AMD), which is known to be a toxic compound. This review focuses on the mechanisms of transfer and degradation, which can affect both PAM and residual AMD, with a special attention given to the potential release of AMD during PAM degradation. Due to the ability of PAM to adsorb onto mineral particles, its transport in surface water, groundwater, and soils is rather limited and restricted to specific conditions. PAM can also be a subject of biodegradation, photodegradation, and mechanical degradation, but most of the studies report slow degradation rates without AMD release. On the contrary, the adsorption of AMD onto particles is very low, which could favor its transfer in surface waters and groundwater. However, AMD transfer is likely to be limited by quick microbial degradation.

Keywords Flocculation · Polyacrylamide · Acrylamide · Environmental hazards · Transfer · Adsorption · Photodegradation · Biodegradation · Amidase

Introduction

Flocculants are widely used in several industrial fields (mineral extraction, chemical industry, food processing industry, treatment of drinking water, etc.) to enhance solid/liquid separation in water containing suspended matter (Heath et al. 2006; Harford et al. 2011). In most cases, flocculants are polymers composed of polyacrylamide (PAM) (Taylor et al. 2002). PAM is a polymer with high molecular weight, synthesized from acrylamide (AMD) and acrylic acid/acrylate (AA) (Scott et al. 1996; Caulfield et al. 2002). The use of flocculants enables to increase the recycling rate of process water and to decrease sludge volumes and thus the surface of settling ponds. Those ponds are open systems with possible exchanges into the near aquatic environment (water percolation toward soils and aquifers, water seepages in natural streams or rivers, etc.), which can lead to the dissemination of flocculants into surface and groundwaters (de Rosemond and Liber 2004; Liber et al. 2005). The question of flocculants safety is now arising as a new key-environmental issue. The potential environmental hazard does not concern the PAM itself, which is generally considered as not toxic (Andersen 2005), but the products of PAM degradation and the residual AMD contained in the flocculants due to incomplete polymerization process (Labahn et al. 2010; Young et al. 2007; Caulfield et al. 2002). AMD is reported to be a neurotoxin to humans (McCollister et al. 1964). AMD is also classified as a carcinogenic (level 2), mutagenic (level 2), and reprotoxic (level 3) compound (World Health Organization 1985; Molak 1991; EU 2002). This review focuses on the fate of PAM-based flocculants in hydrosystems, with a major emphasis on the

Responsible editor: Philippe Garrigues

A. G. Guezennec (✉) · C. Michel · K. Bru
BRGM, Orléans Cedex 2, France
e-mail: a.guezennec@brgm.fr

S. Touze · N. Desroche
Nexedis SAS, 15 Rue de Mayenne, 21000 Dijon, France

I. Mnif
Université de Nice, Orléans Cedex 2, France

M. Motelica-Heino
ISTO, UMR 7327 CNRS-Université d'Orléans,
1A rue de la Férolerie, 45071 Orléans Cedex 2, France

Published online: 26 September 2014

 Springer

mechanisms of transfer and degradation, which can affect both PAM and associated AMD. The section dedicated to transfer phenomenon will especially examine transport and reactivity with solid matrices. In the section devoted to degradation, abiotic and biotic factors will be discussed with a specific emphasis on potential hazardous AMD release during PAM degradation.

PAM and AMD in flocculation processes and potential environmental hazards

PAM refers to a group of water-soluble molecules formed by polymerization of AMD monomers. PAMs have been used for decades in a variety of industries and have proven particularly effective in facilitating the solid-liquid separation for waste and drinking water treatment as well as for the clarification of various types of effluents. High molecular weight PAMs (10^6 to 10^7 g mol⁻¹) work as flocculants by causing suspended particles to bind together to form larger aggregates, which can settle out quickly from solution leaving a clear supernatant (Heath et al. 2006). By increasing solid-liquid separation, PAMs improve water clarification processes and water quality prior to discharge, re-use, or disposal. In France, for instance, the consumption of PAM-based flocculants is about 15 kt year⁻¹. In particular, the aggregate production uses about 900 t year⁻¹ of PAM-based flocculants (i.e., 6 % of the total consumption) as clarification aid (UNPG 2013).

High molecular weight PAMs can be modified to develop nonionic, anionic, or cationic properties for specific uses (Scott et al. 1996). However for environmental applications which are described in this article, anionic PAMs are preferred because of their extremely low aquatic toxicity compared with cationic forms (Hamilton et al. 1994; de Rosmond and Liber 2004; Liber et al. 2005). Common anionic PAMs are usually produced by copolymerization of AMD and AA or one of its salts (see Fig. 1). Their molecular weights vary between $3 \cdot 10^6$ and $2 \cdot 10^7$ Da. The most polyvalent anionic PAM contains around 30 % of acrylate (mol).

Anionic PAMs used in flocculation applications are water soluble and have little if any cross-linking. The molecules, when dissolved in water, are nominally linear, although they may be coiled or curled to varying degrees due to either substitution along the chain or as a result of electrolytes in the solvating water (Sojka et al. 2007).

PAMs can be manufactured to have different molecular weights and charge densities by varying the reaction parameters and/or the relative quantities of reagents used. The charge density of PAM is often expressed as percent anionic, referring to the percentage of its monomers that contain a charged functional group. The variations can result in significant differences in the extent to which PAM will bind to different types of particles, and thus influence the flocculation

efficiency. Even among products that contain anionic PAM as their active ingredient, performance can vary substantially if the PAM charge densities or molecular weights are different.

One of the primary areas of concern associated with the use of PAMs is the presence of residual monomer of AMD in the polymer product, due to incomplete polymerization process. AMD is solid at room temperature, highly soluble in water, has a low potential to partition to organic matter, and has a low volatilization potential in water. AMD is considered to be a likely human carcinogen and neurotoxin (HPA US 2010). All PAMs contain some level of residual AMD. However, the amount of residual AMD can vary substantially depending on what measures were taken during the manufacturing process to maximize the extent of polymerization. Within the EU, all PAMs are required to contain less than 0.1 % (w/w) of residual AMD (European Parliament 1999) unless they are classified and labeled as a category 2 carcinogen (European Parliament 2006). More stringent thresholds are also set depending on additional regulations covering specific uses like, for example, when PAM-based flocculants are used for the treatment of drinking water (no more than 0.05 % of residual AMD). Most of the commercial PAMs products complied with this requirement, even when they are not marketed for drinking water treatment. Knowledge about the fate of PAM and associated residual AMD in hydrosystems (transfer, reactivity, etc.) is limited or nonexistent in the field of the use of PAM as a flocculating agent for the treatment of waters. This monomer is water soluble and unlikely to adsorb to organic and inorganic soil components, potential for leaching and groundwater contamination are often considered as the major environmental risk associated with the use of PAMs as flocculants. Several publications have discussed the aquatic toxicity of anionic PAM in the framework of the struggle against agricultural soil erosion where PAMs are used for soil stabilization (Barvenik 1994; Seybold 1994; Entry et al. 2002; Sojka and Entry 2000, 2007). These articles have disregarded its toxicity potential, based largely on theoretical grounds such as the expectation that toxicity would be mitigated by the complexation with dissolved organic matter (Goodrich et al. 1991), because any PAM leaving the field would be rapidly adsorbed to soils (Lentz et al. 2002), and also because the size of the molecule would prevent passage across biological membranes (Stephens 1991). Few authors have also studied the fate of associated residual AMD when PAMs are used for soil stabilization and demonstrated that in this context, AMD undergoes a quick degradation, which prevents its dispersion in the environment (Labahn et al. 2010; Arrowood 2008; Shanker et al. 1990; Lande et al. 1979). Even if these studies are an important source of information, their results and conclusions cannot be transposed directly to the field of PAM-based flocculants because the phenomenon that can affect the fate of PAM and associated AMD are slightly different and because PAMs used for both applications have different

Author's personal copy

Environ Sci Pollut Res

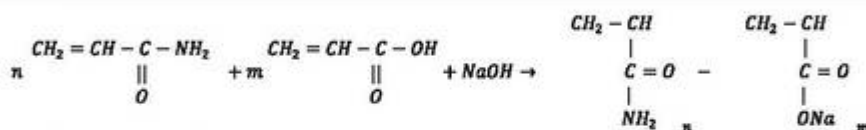


Fig. 1 Synthesis pathway of anionic PAMs

properties (molecular weight and charge densities). It must also be noted that in the field of flocculation, the main vector of dispersion of PAM and AMD in the environment is water, whether surface or groundwater. In the following parts of this article, the mechanisms of PAM and AMD transfer and degradation will be thoroughly reviewed and their potential impacts on the fate of PAM-based flocculants in hydrosystems will be assessed.

Transfer of PAM-based flocculants in hydrosystems

Sorption mechanisms

A variety of PAM and AMD molecular and environmental properties interact to affect their transfer in hydrosystems. These interactions can be significant given the range of PAM use in the environment and the number of environmental and application factors that can vary. Studies related to the environmental fate of PAM have been conducted in the framework of several uses of PAMs like soil stabilization and infiltration enhancement in agriculture (Entry et al. 2008; Spofford and Pfeiffer 1996). Advances in theoretical chemistry have contributed to improvements in PAM performances through design of molecular conformations optimally suited to given industrial and environmental applications (Bicerano 1994; Bouranis 1998; Bouranis et al. 1995; Chamberlain and Cole 1996). Nevertheless, many of the general principles from these studies are worth noting as a framework for understanding the environmental behavior of anionic high molecular weight PAMs. Additionally, a good deal of information on the effects of coagulants and flocculants comes from the wastewater treatment literature, although often from polymers and compounds other than PAM, or in the case of PAM, often from cationic or nonionic formulations.

Mechanisms of PAM-based flocculants adsorption on mineral particles

The adsorption of PAMs from aqueous media onto mineral surfaces has been largely described in the literature. For instance, the adsorption of PAM on soil and clay mineral surfaces has been demonstrated to be rapid and irreversible in several studies although the degree of adsorption itself is dependent on PAM conformation, soil or mineral properties, and soil solution characteristics (Hollander et al. 1981; Nabzar

et al. 1984, 1988; Nadler et al. 1992; Pradip and Puerstenu 1980; Tanaka et al. 1990; Stutzmann and Siffert 1977; Theng 1982; Tekin et al. 2005, 2006, 2010; Deng et al. 2006). As PAM adsorption implies multisegment interactions, there is a small probability that all train segments are simultaneously detached from the surface (Theng 1982). Once adsorbed, less than 3 % of the adsorbed PAM is removed from clay minerals after four consecutive washes (Deng et al. 2006). Moreover, according to Nadler et al. (1992), after adsorption and drying, little desorption of anionic PAM from soil occurs. Michaels and Morelos (1955) reported that 20 % hydrolysis of PAM provided the greatest degree of chain extension, facilitating its adsorption. As PAMs are drawn to mineral particle surfaces, surface-adsorbed water is driven away because of the stronger attraction for the polymer (Parfitt and Greenland 1970). Sorption isotherms of PAM generally fit with the linear form of Langmuir equation in comparison with the Freundlich isotherm (Lu et al. 2002; Deng et al. 2006; Tekin et al. 2005, 2006, 2010). Additionally, results of sorption experiments and parameters of Langmuir isotherm found in early studies are consistent with a favorable adsorption and a high affinity of PAM to soil minerals. This high affinity is likely due to the mechanisms of multisegment sorption of the long chain of PAM (Theng 1982).

Stutzmann and Siffert (1977) showed that the fixation mechanism of partly hydrolyzed PAM onto clays in a weakly acidic media is a chemisorption phenomenon. The anionic polyelectrolyte is in fact sorbed exclusively on the external surface of the clay, where organic molecules undergo protonation and are retained by ionic interaction. Charge transfer apparently depends on the polarizing power of the exchangeable cation of the clay and a linear relationship was found between the polarizing power of the alkali elements and the quantity of material sorbed.

Hydrogen bonds are thought as the main mechanism of adsorption of polymers on mineral surfaces. Adsorption studies of clay-organic complexes have shown that two kinds of H bonding are possible. One type of H bonding can occur between the amide groups of PAMs and the protonated aluminol groups on the edge of clays (Laird 1997). Depending on pH value, the amide group of the PAM can adsorb either on silanol-anchoring sites (at pH 4) or on aluminol-anchoring sites (at pH 10) (Peifferkorn et al. 1987). Another type of H bonding was proposed between carbonyl groups and edge aluminols (Laird 1997). Infrared analysis of clay-organic complexes has shown H bonding between amide groups of PAM and water molecules

in the hydration shell of exchangeable cations of a smectite (Deng et al. 2006). Finally, ion-dipole interaction has been proposed in controlling the adsorption of PAM on smectite. This interaction takes place between exchangeable cations of smectite and the carbonyl oxygens of amide groups (CONH_2) of PAM (Deng et al. 2006).

For anionic PAMs, adsorption on kaolinite, illite, and quartz is enhanced in the presence of divalent cations through a cationic bridge process. Cationic bridges take place between divalent cations and negative groups of anionic polymer on one hand and divalent cations and negatives sites of mineral surfaces on the other hand. This binding mode occurs at high concentrations of divalent cations (Ca^{2+} and Mg^{2+}) and enhances the sorption of anionic polymers on negative mineral surfaces (Theng 1982; Chiappa et al. 1999).

Adsorption of PAMs on the mineral fraction is correlated with size of particles. Clays being the mineral components with the lowest size have more affinity for PAMs than larger particles like sand and silt (Lu et al. 2002; Graveling et al. 1997; Malik and Letey 1991). Clays with a high specific outer-surface area such as montmorillonite and smectite are better PAM adsorbents than clays with low specific outer-surface areas such as kaolinite and illite (Lu et al. 2002; Deng et al. 2006; Inyang and Bae 2005). Additionally, the charge repulsions confer to anionic PAM coil an extended conformation making its entry in the interlayer space of clay minerals difficult (Stutzmann and Siffert 1977). Nevertheless, a small amount of PAM molecules has been shown to penetrate in the interlayer space of montmorillonite due to its large interlayer space (Inyang and Bae 2005). It was also shown that adsorption of PAM increased on montmorillonite when the degree of hydrolysis of PAM increased. PAM indeed tends to take the conformation of an extended chain when it is highly hydrolyzed. Therefore, the adsorption of PAM depends on the configuration and the volume of the solvated macromolecule (Stutzmann and Siffert 1977). By contrast, a change of molecular weight has practically no influence upon the adsorption ratio.

Physicochemical parameters influencing the adsorption of PAM: pH, ionic strength, and temperature

The pH value influences both the structure of adsorbent, adsorbate, and adsorption mechanism of PAMs on solid surfaces. The effect of pH on the polymer consists on load changes of functional groups by the phenomenon of protonation or deprotonation. At a high pH value, the carboxyl group ($-\text{COOH}$) of polymer can be dissociated as follows: ($-\text{COOH} = -\text{COO}^- + \text{H}^+$), giving the polymer a negative charge. Furthermore, amides groups can be hydrolyzed and generate carboxyl groups ($-\text{CONH}_2 = -\text{COOH} + \text{COO}^-$) (Deng et al. 2006). The net charge of natural solids like clays and silicates also depends on the pH. For instance, the edge sites of aluminosilicate minerals are amphoteric groups, able

to fix or release protons. Thus, the surface charge can be positive when pH is inferior to point of zero charge (PZC), neutral when pH is equal to PZC, or negative when pH is superior to PZC. pH values inferior to the PZC induce the protonation of aluminol groups which confers to solid surfaces a positive net charge. Inversely, at pH values superior to the PZC, aluminol sites and silanol sites are deprotonated, and the surface charge becomes negative. Unlike cationic PAMs, the sorption of anionic PAMs is promoted when the surface is positively charged. This is mainly due to the reduction of electrostatic repulsions between negative charges of polymers and the negative charges of the mineral surface. When $\text{p}K_a[\text{COOH}/\text{COO}^-] < \text{pH} < \text{PZC}$, attraction of carboxylic groups toward the aluminol groups is enhanced, since PAM is negatively charged and the surface is positively charged. When $\text{pH} > \text{p}K_a[\text{COOH}/\text{COO}^-]$ and $\text{pH} > \text{PZC}$, the complete dissociation of carboxylic groups reinforces the negative charges of PAM and the surface is negatively charged. This results in the decrease of the adsorption of PAM (Lee and Somasundaran 1991). The adsorption of PAM tends toward zero when the pH value still increases because of the very large electrostatic repulsions and the sharp reduction of AlOH sites (Deng et al. 2006; Lee and Somasundaran 1991).

The ionic strength is also an important parameter. Benhur et al. (1992) found that the adsorption of PAMs onto illite and montmorillonite clays was generally in the order cationic > nonionic > anionic regardless of the electrolyte content of the solvating water. Water that was more saline and sodic reduced the adsorption of cationic and nonionic PAMs but increased adsorption of anionic PAMs. The results obtained in saline media may be explained by a size decrease of the PAM macromolecules, allowing a closer approach to the surface of the mineral substrate, and by a chain lengthening as the degree of hydrolysis increases, induced by the electrostatic repulsions between the COO^- groups of the medium. Aly and Letey (1988) found that the adsorption of anionic PAMs in water of electrical conductivity (EC) 0.7 dS m^{-1} was greater than for water of EC of 0.05 dS m^{-1} . Entropy change as water is displaced is an important actuating force in bringing about adsorption of negative and nonionic polymers to negatively charged clay surfaces (Lyklerna and Fleer 1987; Theng 1982). As the adsorption of anionic PAMs on mineral surfaces is governed by the competition between polymer attractive interactions with solid surfaces and repulsive electrostatic forces (Lecourtier et al. 1990), the sorption of anionic PAM is increased when electrostatic repulsions are screened by cation bonding on the negatively charged surface sites (Lu et al. 2002; Lu and Wu 2013). It has also been demonstrated that the adsorption of anionic PAM on the edge surfaces of kaolinite is strongly dependent on salinity (Lee and Somasundaran 1991). Indeed, two effects have been reported. First, the adsorption of mono- and divalent cations from the electrolyte on the negatively charged surface screens the electrostatic repulsion

between anionic PAM and the mineral surface. Second, since divalent cations are involved in the cationic bridge the sorption saturation of PAM is higher in the presence of divalent cations than in the presence of monovalent cations (Lu et al. 2002). Moreover, cation enhancement of sorption is more effective in fine-textured soils than in coarse-textured soils.

Finally, studies conducted on the effect of temperature on the adsorption of anionic PAM have shown contradictory results. Increasing temperature (from 20 to 60 °C) was found to increase the adsorption of anionic PAM on kaolinite, sepiolite, and perlite (Mpofu et al. 2004; Tekin et al. 2005, 2006, 2010). This effect was attributed to two phenomena. First, increasing temperature results in a break of polymer-water hydrogen bonds that promotes the polymer-polymer interactions. The polymer thus adopts a more compact conformation that will adsorb more than the expanded one (Mpofu et al. 2004). Second, increasing temperature may produce a swelling effect within the internal structure of the clay so the PAM can penetrate further (Tekin et al. 2005).

PAM transfer

Transfer in water

Both molecular properties and product preparation can influence PAMs behavior in hydrosystems (Callebaut et al. 1979). Results from monitoring of PAM concentrations in the drainage water of a tunnel in Sweden where PAM was used showed that PAMs leaked out, both in connection with the injection and in connection with after injection using other grouting agents (Weideborg et al. 2001).

Flocculation

The general principles of flocculation involving PAMs can be easily drawn from the abundant literature dedicated to the adsorption of PAMs from aqueous media onto natural mineral surfaces (Greenlan 1963; Bottero 1992; Barvenik 1994; Theng 1979, 1982; Sojka et al. 2007; Benhur et al. 1992; Haschke et al. 2002; Lu et al. 2002; Lurie and Rebhun 1997). In an aqueous solution with sufficient electrolytes, Coulombic and van der Waals forces attract suspended particles to anionic PAM. These surface attractions stabilize the structure of the aggregates by enhancing particle cohesion. PAM efficiency as flocculants is not only due to adsorption phenomena. As can be seen on Fig. 2, adsorbed PAM can present three different conformations: "train" conformation, "loop" conformation, or "tail" conformation. Loops and tails can adsorb onto other particles enabling gathering of several particles in a process known as "polymer bridging." This phenomenon increases with the molecular weight of PAMs.

The charge density plays also an important role in flocculation process. In anionic PAMs, carboxylic groups are

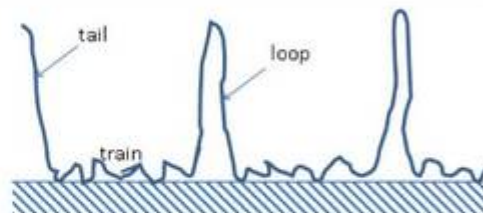


Fig. 2 Conformation of a polymer adsorbed onto the surface of a mineral particle

distributed regularly on the molecular chain, which enhances the polymer extension by electrostatic repulsion. On another hand, those charges decrease the adsorption onto natural particles charged negatively (like clay particles). The use of PAMs poorly charged and with a high molecular weight usually decreases the competition between both phenomena and favor bridging processes. Small amounts of dissolved Ca^{2+} or Mg^{2+} can also help by shrinking the electrical double layer surrounding particles and bridging the anionic surfaces of particles and anionic PAM molecules. The mechanisms by which flocculation of suspended sediments takes place in the presence of polyelectrolytes was studied by Ruehrwein and Ward (1952) who associated this effect with stabilization of soil and resistance to dispersion. Benhur and Letey (1989) and Benhur et al. (1989) attributed this effect to the mechanism that reduced particle dispersion when sprinkler irrigating with PAM, which in turn reduced surface sealing and slowed the reduction of infiltration rate.

At temperatures from 6 to 29 °C, flocculation for a variety of inorganic and polymer compounds tended to be slower and flocs tend to be smaller than at higher temperatures (Fitzpatrick et al. 2004; Hanson and Cleasby 1990). Furthermore, floc strength seems to vary with the shear conditions of the flow media in which flocs are formed. Larger flocs formed at higher temperatures are more easily disrupted and less capable of reformation than flocs formed at lower temperatures (Fitzpatrick et al. 2004; Yeung and Pelton 1996; Yeung et al. 1997).

PAM solutions usually promote flocculation of suspended solids at low concentrations but can have the opposite effects at higher concentrations, where the large physical domain of the macromolecules themselves interfere with flocculation and actually stabilize dispersed suspensions as viscosity increases. When there is too much of PAM added in the suspension, a compression of the polymer can also be observed on the particle and there is not enough sites available for bridging, which decreases the flocculation efficiency. The concentration, at which the effects reverse, depends on several factors, including PAM molecular weight, charge and conformation of the molecule, size and chemistry of the dispersed solids, and chemistry of the water, particularly its electrical conductivity (Sato and Ruch 1980). The treatment of an

effluent containing suspended particles requires determining precisely the optimal concentration of PAM which must be added in order to perform an efficient flocculation. This concentration is usually proportional to the particles concentration and is almost always below 1 mg L^{-1} of suspension.

Transfer with suspended matter

A study measured PAM concentrations in 167-m-long PAM-treated tail ditch that received this runoff (Lentz et al. 2002). The soil was a Portneuf silt loam (coarse-silty, mixed, superactive, mesic applications Durinodic Xeric Haplocalcid) with a 1.5 % slope. PAM was adsorbed to soil and removed solution as the streams traversed the soil-lined channels. The removal application rate increased with the stream sediment concentration. Additionally, a previous study reported that PAM applications of 1 to 2 mg L^{-1} controlled furrow erosion similarly on 1.5 % sloping fields (Lentz and Sojka 2000). The linear PAM molecule assumes the form of a hydrated random coil when dissolved in water. Solvated PAM molecules in the furrow stream collide with soil particles when treated water infiltrates into soil or when turbulent flow drives the molecules against entrained sediment or the wetted soil perimeter. The dissolved high molecular weight polymers are in fact readily adsorbed to soil particles via electrostatic, hydrogen, and chemical bonding, and by displacement of inner solvation-sphere water molecules (LaMer and Healy 1963; Mortland 1970; Jin et al. 1987; Malik et al. 1991; Laird 1997). As a result, incoming PAM is bound to soil in the upper 1 to 5 cm of the profile (Malik et al. 1991). Dry soil adsorbs more polymers than wet soils because sorbed water reduces the number of potential soil-binding sites (Chang et al. 1991). PAM is adsorbed to particulate matter and flocculates soils suspended in water. Polymer adsorption on soil occurs rapidly during the first minutes of exposure but may continue at a reduced rate for several hours or days (Van de Ven 1994). In batch tests (soil, water, and dissolved PAM mixed in a shaker), Nadler et al. (1992) reported that little or no polymer desorbed from the soil while it remained wet, and the polymer became irreversibly bonded to the soil upon drying. In flowing systems, Lee and Fuller (1985) found that polymer adsorption rate decreased with increasing velocity of flow. Polymer desorption did not occur under quiescent conditions but was observed when the adsorbent material was subjected to flow shear. Desorption increased with the increasing flow velocity. These authors also concluded that adsorbed PAMs do not penetrate soil aggregates but only coat and stabilize their surfaces. Malik and Letey (1991) and Nadler and Letey (1989) used tritium-labeled polymers to determine sorption isotherms of several types of polyanions on Arlington sandy loam (coarse-loamy, mixed, thermic Haplic Durixeralfs). They interpreted their results as showing that polymer sorption was restricted to the external surfaces of soil aggregates.

A similar conclusion was reached by ElHardy and Abd ElHardy (1989) who saw only limited intrusion of high molecular weight PAMs into soil aggregates. Aly and Letey (1988) showed that the water quality of the solvating water used to apply the polymers also greatly influenced the degree of adsorption.

Soils with a high clay or silt content, fine texture, and low organic matter content had high sorptive affinity for PAMs. According to Lu et al. (2002), organic matter decreased the amount of anionic PAM adsorption on soil. The negative effect of organic matter on PAM sorption was attributed to the reduction of accessible sorption sites by cementing inorganic soil components to form aggregates and to the enhancement of electrostatic repulsion between PAM and soil surface by its negatively charged functional groups. The length of the polymer chain and large number of adsorption sites along the molecule contribute to PAM's adsorption always attached to the adsorption surface, preventing removal of the molecule (Nadler and Letey 1989). Because of the demonstrated high sorptive ability and low mobility (Malik and Letey 1991; Malik et al. 1991), PAM is generally regarded as incapable of penetrating soil more than a few centimeters from the soil surface. This, considered in light of the relatively slow sorption kinetics of the large PAM molecule (Lu et al. 2002), has led to recognition that the depth of PAM penetration depends on PAM properties, application method, and the soil and water properties present in the application scenario (Lu and Wu 2013). Using anionic PAMs of $10\text{--}15 \text{ mg mol}^{-1}$, Lu and Wu (2013) found that PAM penetration depth was about one eighth to one half of the water penetration depth, with a particularly high PAM retention in the top few centimeters of the soil. The PAM retained in the top 0–2 mm of soil ranged from 16 to 95 % of the total applied. PAM retention was greater at shallow depths when solution contact with the soil was favored by pore arrangement, contact time, and drier soil conditions on addition of PAM solutions.

Transfer of AMD

Mobility of AMD in soils has been little studied. Adsorption of AMD on kaolinite, montmorillonite and anionic, cationic, and hydrophobic resins is insignificant (Brown et al. 1980), at AMD concentrations between $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ and several milligrams per liter. Arrowood (2008), who studied the adsorption of AMD on different soils (silica sand, coarse sandy soil, and loam soil) at AMD concentrations lower than those tested by Brown et al. (1980), observed AMD adsorption on the three soils with better affinity for the clay one. The authors concluded that the adsorption of AMD was inversely proportional to initial concentrations of AMD and remains insignificant when compared with the ability of bacteria to breakdown AMD in natural environment. The low affinity of AMD to soil and clay minerals in particular is likely due to its high

hydrosolubility and small size (Sojka et al. 2007). Analysis of a lake water, directly connected to groundwaters, suggest a likely transfer of AMD due to its infiltration in soils (Junqua et al. 2013). The half-life of AMD monomer in rivers ranges from weeks to months (Brown et al. 1980).

Degradation of PAM-based flocculants

Mechanisms of PAM degradation

PAM-based flocculant degradation has been mainly studied for PAMs in aqueous solutions. The degradation of PAMs results in a reduction of the molecular weight of the polymer and can adversely affect the performance of such aqueous solutions in their commercial application as flocculants. Degradation involving chain scission is accompanied by a significant change in the rheological properties of the polymer solutions, and this has often been used to monitor and express the extent of the degradation. A correlation between the reduction in solution viscosity and performance as a flocculating agent has been demonstrated in number of references. However, the factors leading to such degradation and the mechanisms of the degradation processes are not completely elucidated.

In environmental applications (such as in flocculation processes), very few experiments have been conducted to quantify the PAM degradation in natural hydrosystems. Some reports have indicated that PAM, in the presence of sunlight and glyphosate, photolytically degrades to AMD monomer, and this is a direct introduction of AMD into agricultural areas (Smith and Oehme 1993; Smith et al. 1996, 1997). The main difficulty encountered is due to the lack of simple methods to analyze and quantify PAM in this context. Thus, what is known about PAM degradation is drawn from sparse reports, often using smaller molecular weight PAMs, or from indirect measurement of decomposition. Most studies report slow degradation rates as a result of mechanical, photochemical, and biological processes.

Mechanical degradation

Aqueous solutions of PAM or floc suspensions can both undergo mechanical degradation due to a variety of processes such as stirring, pumping, injection, and movement through porous media and direct mechanical load. In the aggregate treatment plant, mechanical degradation of the PAM can occur due to a shearing hydrodynamic field (mixing of the PAM-based flocculants with the process waters and transportation of the sludge to tailings ponds along pipelines through pumping) or by direct mechanical load (solid/liquid separation and sludge dewatering with a press filter).

It was reported that a shearing hydrodynamic field induced chain bond scissions leading to a decrease in the molecular weight of the PAM, and then to a decrease in intrinsic viscosity of PAM solutions (Paterson and Abernathy 1970; Abdel-Alim and Hamielec 1973; Nagashiro et al. 1975; Povkh and Chernyuk 1986; Nguyen and Boger 1998; Avadiar et al. 2013). In particular, mechanical degradation of polymers used for drag reduction in a turbulently flowing liquid has been studied by several authors (Rho et al. 1996; Vlachogiannis et al. 2003; Pereira and Soares 2012). Losses in the effectiveness of the polymers in reducing drag under flow were attributed either to fractures of the PAM molecules leading to changes in the molecular weight distribution or to the fact that some or all of the degradation could be associated with a decrease of aggregation in a shear flow (Wade and Kumar 1972; Vlachogiannis et al. 2003).

Regarding mechanical degradation of flocs, Tang et al. (2001) showed that the mechanical strength of the floc depends on both the interparticle forces and on the floc density. In general, the rupture of floc is classified either as "surface erosion" or as "large-scale fragmentation" (Yeung and Pelton 1996). Erosion is the separation of small particles from the floc surface, and it is attributed to shearing stresses on the floc surface. Floc breakage during shear is suspected to involve the rupture of hydrogen bonds (Senden et al. 2000; Taylor et al. 2002). Fragmentation refers to the breakup of flocs into pieces of comparable size caused by pressure gradients across the entire body. Since floc breakup occurs at the weakest point in the floc structure, this usually results in more compact aggregates, though smaller than the initial flocs. According to Caulfield et al. (2002), it cannot be stated that under the influence of a mechanical load, PAMs degrade to form their constituent monomeric units such as AMD. Moreover, several authors reported that the flocs formed using polyelectrolytes such as PAM are reformed after being broken up but do not regain their original size and structure and form a new structure more compacted (Nguyen and Boger 1985; Leong et al. 1987; Spicer et al. 1998). An example of experiments on mechanical degradation was performed by Rasteiro et al. (2008) who studied the degradation under hydrodynamic shearing induced by a recirculating pump of two high molecular weight cationic PAMs used for the flocculation of precipitated calcium carbonate. For the pump speed tested, the floc size decrease was attributed to floc erosion, but it was also stated that flocs reach another equilibrium state where aggregation and fragmentation rates are the same. Moreover, it was reported that erosion may not depend on the flocculant concentration, since it depends on the interparticles bonds of the flocs; however, erosion increased with the pump speed. Reflocculation occurred only for the higher flocculant concentrations due to the excess of polymer and most of the flocs resulting from the reflocculation process were observed to be more compact than the original ones Rasteiro et al. (2008).

Mechanical load can also induce enough shear-induced stress to cause bond scission and the formation of a macromolecular radical (Caulfield et al. 2002). For example, it was observed that filtration under pressure of thickened suspensions from PAM flocculation of bauxite residue or brown coal lead to significant breakdown in network structures and reduction in yield stresses (Nguyen and Boger 1985; Leong et al. 1987). The implementation of shear stresses that are higher than the initial yield stresses of floc suspension leads then to the breakdown of the intricacy involved within these complex network structures (Avadjar et al. 2013).

Therefore, mechanical degradation of aqueous solutions of PAM or floc suspensions often involves irreversible changes of the polymeric material, including a marked reduction in viscosity and a scission of the main chain bond and thus the generation of free radicals. However, none of the studies found in the literature suggest that PAMs degrade to AMD under mechanical constraints.

Photodegradation of PAM

PAM photodegradation is reported to be a free radical process that can lead to a cleavage of the polymer backbone (bond scission) and the formation of lower molecular weight products (Decker 1989; Caulfield et al. 2002). The C–C, C–H, and C–NH bonds in PAMs have bond strengths of 340, 420, and 414 kJ mol⁻¹, which can be cleaved by wavelengths of 325, 288, and 250 nm, respectively (Crosby 1976). Even if the atmosphere absorbs most of the lower spectrum (less than approximately 300 nm), it still leaves components from the ultraviolet (UV) and visible regions with sufficient energy to disrupt chemical bonds (Rabek 1996). The free radicals formed from bond scission are extremely unstable and will react with any suitable substrate. The reactions include combination to reform the saturated carbon–carbon polymer backbone, disproportionation to form an unsaturated and saturated polymer chain end and reaction with other entities present. The presence of oxygen in the system has a strong impact on photodegradation of PAM as well as the impurities contained in the initial polymer.

Some authors have studied PAM degradation via advanced oxidation processes, such as Fenton (Kurenkov et al. 2002), H₂O₂/UV (Caulfield et al. 2002), photo-Fenton (Giroto et al. 2008), and O₃/H₂O₂/UV (Ren et al. 2006), but these reactions cannot occur in environmental conditions.

Most of the studies, dedicated to PAM photodegradation in environmental conditions, focus on the potential release of AMD. This phenomenon was firstly observed by Smith et al. (1996, 1997), in controlled laboratory conditions and under environmental conditions using an aqueous solution of a PAM-thickening agent (PAM mixed with glyphosate). However, these results, their interpretation, and the overall experimental design raised some controversy, particularly on

the way that PAM was prepared which could lead to incomplete dissolution of PAM (Kay-Shoemaker et al. 1998a; Ver Vers 1999; Caulfield et al. 2002). Ver Vers (1999) reported work using analogous degradation conditions but yielding different results. This study points out problems in proper dilution of the emulsion and attributes the detection of small amount of AMD over time to the gradual release of unreacted AMD contaminants from the incompletely dissolved emulsion. The author concluded that PAM does not degrade to AMD monomer in the presence of sunlight, even in presence of glyphosate. Kay-Shoemaker et al. (1998b) showed that the treatment of solutions of high molecular weight anionic PAMs with UV radiations reduced the PAM chain length. They found also that the photodegraded PAM samples did not support bacterial growth as sole source of carbon. As it is well recognized that AMD is completely biodegradable (see "Degradation of PAM-based flocculants"), these results suggest that AMD is not formed during the photodegradation of the PAM. El-Mamouni et al. (2002) investigated the photodegradation of a PAM solution (PAMs molecular weight ranging between 10⁵ and 10⁶ Da) exposed to UV irradiation (254 nm) prior to biomineralization. They observed a shift in the molecular weight distribution, which demonstrates the degradation of the PAM chains into oligomers. A study led by Caulfield et al. (2003) has reported that strong UV radiation at 254 nm released AMD from solutions of a nonionic PAM. However, the release was very small. They also noted a reduction in viscosity of the polymer solution, attributed to a lowering of the molecular weight consistent with polymer chain scission. Suzuki et al. (1978, 1979) also reported a number of low molecular weight PAM decomposition products when degraded using strong UV irradiation in the presence of ozone but did not notice any AMD monomer release. It must be noted that the studies of Kay-Shoemaker et al. (1998a), El-Mamouni et al. (2002), Caulfield et al. (2003), and Suzuki et al. (1978, 1979) used UV irradiations, which are much more energetic than the sunlight's wavelengths. These studies cannot confirm the attenuation of PAM by sunlight in natural environments.

Holliman et al. (2005) submitted samples of field-conditioned cross-linked PAM gels to a 365-nm UV radiation in a daily light–dark cycle during 5 months without detectable AMD release. On the other hand, they observed a gradual loss of gel properties they attribute to polymer chain scission resulting in the production of PAM fragments. More recently, a study by Woodrow et al. (2008) reported AMD release resulting from sunlight irradiation of aqueous PAM/iron mixtures. A solution of commercial anionic PAM with different concentration of Fe³⁺ (from 0.02 to 4.4 ppm) was submitted to UV irradiation in a simulator able to closely approximate solar irradiance in the troposphere (equivalent to late summer noon-time sunlight at 40° latitude, 300 nm). Without Fe³⁺, only polymer chain scission was observed through HPLC

measurement and decline of average molecular weight. In the presence of Fe^{3+} , AMD release was also observed at acid/neutral pH whereas at alkaline pH (~8.0), $\text{PAM}/\text{Fe}^{3+}$ remained stable under irradiation.

In conclusion, PAMs are susceptible to a wide range of photodegradation processes depending on the reaction conditions. Photodegradation results in irreversible changes in both physical and chemical properties of the PAMs, but the release of AMD still remains in question and would require further clarification. Moreover, photodegradation of PAM was not directly demonstrated in environmental conditions in hydrosystems with field studies but only in laboratory aqueous solutions without the presence of mineral particles.

Biological degradation

Whether they are used as flocculants for water clarification or in agricultural applications for the control of soil erosion as well as in petrochemical productions to enhanced oil recovery, PAMs are in contact with microorganisms and can be subject to biodegradation. Most of the studies on the degradation of PAM in agricultural soils concluded that the biodegradation of PAM did not result in the formation of monomer (AMD) and that PAMs were generally resistant to microbial degradation (Caulfield et al. 2002). During these applications, the degradation seemed to be most likely due to environmental factors such as UV light or chemical degradation (Seybold 1994).

The ability of bacteria to utilize PAM as sole nitrogen or sole carbon sources has been examined. Kay-Shoemaker et al. (1998a) demonstrated that PAM can be used as an organic nitrogen source for microorganisms in soil. A bacterial growth was observed when cultures were produced on soil samples with no other source of nitrogen. Intracellular and extracellular amidase activities were detected in all the enrichment cultures able to use PAM as sole source of nitrogen and in soils treated with PAM. Haveroen et al. (2005) also demonstrated that the addition of PAM stimulates microbial activities and methanogenesis in anaerobic environments that are poor in nitrogen sources. In another study, Kay-Shoemaker et al. (1998b) show that indigenous bacteria, commonly found in soils, were enabled to used PAM as sole carbon source. These results suggest that these microorganisms could hydrolyze the amine group but were unable to cleave the main carbon chain of the polymer.

PAMs are high molecular weight polymers and are unable to pass biological membranes, so the biodegradation of these polymers requires the action of extracellular enzymes, like amidases, to degrade the carbon chain. These characteristics limit the potential of biodegradation and can be at the origin of the partial degradation of PAM (Caulfield et al. 2002). Few studies demonstrated the biodegradation of these compounds. Nakamiya and Kinoshita (1995) were the first ones to report the isolation of two PAM-degrading bacterial strains from soil

samples. These strains, identified as *Enterobacter agglomerans* A and *Azomonas macrocytogenes* B, were able to reduce the molecular weight of a synthesized PAM and to degrade about 15 to 20 % of the initial concentration of PAM in a synthetic medium. Another study (Matsuoka et al. 2002) reported the isolation of two PAM-degrading bacteria strains from soil, identified as *Bacillus sphaericus* no. 2 and *Acinetobacter* sp. no. 11. These strains grew on medium containing PAM as sole carbon and nitrogen sources and reduced, respectively, by 16 and 19 % of the initial PAM concentration. However, the degradation of PAM did not result in the formation of AMD. As previously indicated, the biodegradation of PAM requires extracellular amidase activities. These enzymes seem to be enabled to liberate AMD directly from PAM but can produce lower molecular weight polymers and can alter the nature of the substituents attached to the polymer backbone (Caulfield et al. 2002; Kay-Shoemaker et al. 1998b).

More recently, several bacterial strains isolated during oil recovery process have demonstrated the ability to degrade hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) or PAM (Ma et al. 2010; Wen et al. 2010; Bao et al. 2010). Ma et al. (2010) have isolated a *Clostridium bifermentans* H1 strain, which can use HPMA as sole carbon source and can hydrolyze the amine to carboxyl group by the molecule chain amine hydrolysis. In their experimental conditions, the removing efficiency for HPAM reached 30.8 %. Wen et al. (2010) reported the isolation of two strains of *Bacillus cereus* HWB1 and *Bacillus flexus* HWB2 from activated sludge and oil-contaminated soil. Both strains were able to grow on a medium containing PAM as sole carbon and nitrogen source and to degrade PAM at different rates. After 72 h of cultivation in a mineral salt medium (MSM) supplemented with 60 mg L⁻¹ of PAM at 30 °C, more than 70 % of the PAM was consumed and PAM was cleaved into smaller molecules. Another study reported the isolation of two *Bacillus* sp. strains, named PM-2 and PM-3 from production water after polymer flooding in an oilfield (Bao et al. 2010). The PAM removal efficiencies observed were lower than others studies. After 7 days of cultivation at 40 °C in a basal medium containing 0.5 g L⁻¹ of HPMA as a sole source of nitrogen, 36.3 % of the HPMA was degraded. Lower HPMA removal efficiencies were observed when HPMA was used as sole carbon and nitrogen sources. These results suggested that the PAM-degrading strains obtained more nutrients from the amide side groups of HPAM using amidase activities compared with cleaving the main carbon chain backbone (Kay-Shoemaker et al. 1998b).

Although the biodegradation of PAM has been studied with isolated strains in pure culture, in practical work, the biodegradation of PAM requires interactions between several microbial species. Recently, Liu et al. (2012) have described a PAM-degrading granular sludge which degraded PAM. The PAM-degrading granules which were mostly composed by filamentous and bacilli bacteria used PAM as sole carbon and

nitrogen source and degrade PAM at a high rate. PAM concentration was decreased from 66.7 to 32.9 mg L⁻¹ in 24 h, but no AMD monomer was detected during the biodegradation process. The main intermediate product was identified as polyacrylic acid with a low molecular weight.

These studies presented in this review demonstrated that PAM can be subjected to microbial degradation. PAM was principally used as a nitrogen source by hydrolysis of the amine groups from the polymer. The presence of glucose at low concentrations which can be used as co-metabolism substrate can improve the PAM degradation but the biodegradation efficiency seems to be affected by the initial concentration of PAM (Wen et al. 2010). The biodegradation of PAM induced changes in the structure of the polymer (reduction of the molecular weight), but no evidence of release of AMD monomer has been found. Although amidases are involved in the mechanism of degradation of PAM, the reaction pathway for the microbial degradation of PAM is not clearly identified.

Mechanisms of AMD degradation

Biodegradation of AMD

AMD has an inhibitory effect on sulfhydryl proteins, and hence on growth of microorganisms (Cavins and Friedman 1968). However, some microorganisms are able to grow in the presence of AMD and degrade this molecule. The microbial degradation of AMD has been demonstrated for several decades in studies investigating the behavior, fate, and impacts of AMD in natural environments amended with PAMs. Microbial degradation was shown to occur in soils (Shukor et al. 1990; Shukor et al. 2009a), sediments (Labahn et al. 2010), wastewater (Buranasilp and Charoenpanich 2011; Nawaz et al. 1996), and hydrosystems (Labahn et al. 2010) and is mediated by microorganisms commonly present in these environments. Most studies deal with the biodegradation of AMD by bacteria but some fungi have also been shown to degrade AMD. In particular, filamentous fungi such as some strains of *Aspergillus oryzae* have interesting AMD degradation ability (Wakabayashi et al. 2009).

Among bacteria having an AMD-degrading ability, most documented belong to species within the genera *Bacillus* (Shukor et al. 2009a), *Pseudomonas* (Labahn et al. 2010; Sathesh Prabhu and Thatheyus 2007; Shanker et al. 1990; Shukor et al. 2009b), and *Rhodococcus* (Nawaz et al. 1998). However, it is now established that this activity is more widespread among bacteria such as *Enterobacter aerogenes* (Buranasilp and Charoenpanich 2011), *Enterococcus faecalis* (Buranasilp and Charoenpanich 2011), *Klebsiella pneumoniae* (Nawaz et al. 1996), *Burkholderia* sp., *Xanthomonas maltophilia* (Nawaz et al. 1993), *Kluyvera georgiana* (Thanyacharoen et al. 2012), *Variovorax boronicumulus* (Liu et al. 2013), *Geobacillus thermoglucosidarius* (Cha and

Chambliss 2013), *Ralstonia eutropha* (Cha and Chambliss 2011), or *Arthrobacter* strains (Yamada et al. 1979). The concentration of AMD that can be tolerated and degraded depends on the bacterial strain. As an example and among strains that tolerate the higher concentration of AMD, *B. cereus* is able to degrade and assimilate AMD at concentrations as high as 3 g L⁻¹ (Shukor et al. 2009a). Shanker et al. (1990) isolated a *Pseudomonas* sp. strain able to degrade 4 g L⁻¹ AMD, and *E. aerogenes* was shown to grow well in the presence of 5 g L⁻¹ *Enterobacter aerogenes* L⁻¹ AMD (Buranasilp and Charoenpanich 2011). It has also been demonstrated that bacteria able to degrade AMD are also able to degrade other aliphatic amides, such as acetamide, urea, and propionamide (Buranasilp and Charoenpanich 2011; Shukor et al. 2009a).

The biodegradation of AMD was first shown to be aerobic, but recent studies have demonstrated the involvement of some bacteria in the anaerobic biodegradation of AMD. In particular, nitrate reducers have been shown to significantly remove AMD (Labahn et al. 2010). These authors also demonstrated the potential of sulfate and iron reducers to degrade AMD. The biodegradation of AMD leads to the production of AA and ammonia (NH₃). This could explain that AMD-degrading microorganisms use AMD as nitrogen source and sometimes also as carbon source, and that some bacteria can grow as AMD as the sole sources of N and C (Shukor et al. 2009a, Nawaz et al. 1994, 1996). From an experimental point of view, AMD can be analyzed directly either by HPLC or by UPLC depending on the concentration (Togola et al. 2014; Guzmanec et al. 2014; Touzé et al. 2014; Ver Vers 1999). The degradation of AMD can also be easily monitored by the quantification of ammonia that can be achieved using indicators such as Phenol red that changes in color (from red to pink) in the presence of ammonia (Santoshkumar et al. 2010).

Many studies also underlined that the AMD biodegradation activity of free cells and immobilized cells can be different. It is in fact usually admitted that immobilized bacterial technology offers several advantages over the application of free cells in the degradations of pollutants (Nawaz et al. 1998): immobilized cells are known to retain high catabolic activity, can be reused, efficiently mineralize substrates and offers physical protection from predators and parasites. Nawaz et al. (1998) thus demonstrated that immobilized cells of *Rhodococcus* sp. rapidly degraded 64 and 128 mM AMD in 3 and 5 h respectively whereas free cells took more than 24 h to degrade 64 mM AMD. Moreover, an AMD concentration of 128 mM inhibited the growth of the free cells. Sathesh Prabhu and Thatheyus (2007) observed that free *P. aeruginosa* cells began the degradative activity of AMD only after incubation of 24 h, while immobilized cells started before 24 h. On the opposite, Buranasilp and Charoenpanich (2011) showed that AMD degradation by immobilized cells of *E. aerogenes* was slower than that of free cells. This could be explained by an inappropriate immobilization process or difficulties in substrate-cell contact.

Table 1 Aerobic biodegradation of acrylamide in various environmental samples

References	Acrylamide concentration	Temperature	Lag time	Time for complete AMD degradation
Labahn et al. (2010)	50 $\mu\text{g L}^{-1}$	15 °C 25 °C	No degradation observed after 72 h 0–12 h	24 h
Croll et al. (1974)	10 $\mu\text{g L}^{-1}$	Non indicated	5–50 h	50–300 h
Brown and Rhead (1979)	5 mg L^{-1}	20 °C	75 h	125 h
Ver Vers (1999)	1.82, 5 mg L^{-1}	Non indicated	0 h	From 480 h to more than 1,100 h

In addition to the state (free or immobilized) of cells, the biodegradation of AMD is influenced by several physical factors, such as AMD concentration, temperature, pH, and the presence of metals. Nawaz et al. (1998) demonstrated that the biodegradation of *Rhodococcus* sp. was lower at low temperature (less than 60 % of AMD was degraded at 10 °C in 4 h whereas 100 % of AMD was degraded in less than 3 h at 28 and 45 °C). An incubation temperature of 55 °C completely inhibited the degradation of AMD by this strain. pH 7 favored maximum degradation of AMD, and activity was slower at pH 8 and very little degradation was measured at pH 6. These authors also demonstrated that nickel and cobalt slowed the AMD degradation ability (when used at 5 mM) or inhibit (when used at 10 mM) the AMD degradation ability. The highest rate of degradation of AMD was observed in the presence of iron, but iron concentrations higher than 10 mM inhibited AMD degradation. Sathesh Prabu and Thatheyus (2007) showed that mercury and chromium inhibited AMD degradation by *P. aeruginosa* while nickel enhanced the process.

AMD biodegradation in environmental conditions

If numerous authors have investigated the mechanisms of AMD biodegradation and the microorganisms involved, very few have quantified AMD biodegradation rate and kinetics in environmental conditions (temperature, AMD concentration, natural samples, etc.). Those study exhibit contrasting results (see Table 1) and are difficult to compare, since most of biodegradation tests have been conducted in various range of AMD concentration. The work carried out by Labahn et al. (2010) on natural water and slurry samples spiked with 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ AMD show the impact of the temperature on AMD biodegradation: at 15 °C, no degradation is detected after 72 h whereas at 25 °C, AMD degradation is complete after 24 h. These results confirm those obtained by Nawaz et al. (1998) in controlled laboratory biodegradation study using pure strain of *Rhodococcus* sp (see section above). Croll et al. (1974) investigated AMD biodegradation in river water samples spiked with 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ AMD. One of the water samples was inoculated with a culture capable of degrading AMD. In this case, AMD degradation was complete after 50 h, the lag period being 5 h. In water samples which were not inoculated, the time

required to fully degrade AMD reached more than 300 h with a lag period of 50 h. Brown and Rhead (1979) used also river water samples but with higher concentration of AMD (5 mg L^{-1}) and investigated the influence of light on the biodegradation. In both cases (with and without light), the results were the same: AMD was fully degraded after 125 h with a lag time of 75 h. In a more recent study, Ver Vers (1999) demonstrated that the time required for complete AMD biodegradation could vary from 480 h to more than 1,100 h according to the type of water samples (tap, river, and lake). For the author, those differences could indicate that some species in the water may be interacting with AMD, either accelerating or hindering monomer degradation.

The results obtained by these author show that AMD biodegradation is probably influenced by different types of factors such as the initial AMD concentration, the nature of the media in which the degradation occurs, its microbial composition, etc. Given the conditions used, the degradation can be quick but the time required for a complete degradation of AMD is never lower than 1 day. In some cases, several days are needed to degrade the monomer.

Metabolism of AMD and enzymes involved in biodegradation

As mentioned before, AMD can be degraded by microorganisms under aerobic and anaerobic condition, and serves as nitrogen and/or carbon sources. Despite the fact that microbial degradation of AMD has been explored extensively, the metabolic pathways of degradation are unclear. The microbial degradation of AMD is initially due to the presence of an enzyme named acylamide amidohydrolase (E.C. 3.5.1.4) or amidase. Amidases catalyze the hydrolysis of an amide to free carboxylic acids and free ammonium. In the case of AMD, the AMD is deaminated to ammonia and AA. These enzymes belong to the family of hydrolases which acts on carbon–nitrogen bonds other than peptide bonds. They are ubiquitous enzymes that can have various biological functions and the substrate preferences differ. In their review, Sharma et al. (2009) widely described these enzymes, their uses in industries (and their potential applications in the production of various chemicals), their structural and biochemical properties, substrates and some purification protocols.

Table 2 Molecular weight, pH, and temperature optima of amidases purified from AMD-degrading bacteria

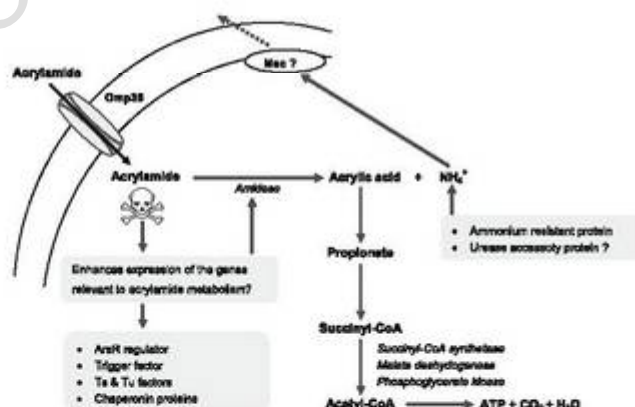
Bacterial strains	Molecular weight (kDa)	Optimum pH	Optimum temperature	Reference
<i>Geobacillus thermoglucosidarius</i> AUT-01	38.0	6.2	70 °C	Cha and Chambliss (2013)
<i>Geobacillus pallidus</i> BTP-5x MTCC 9225	38.5	8.0	60 °C	Sharma et al. (2009)
<i>Ralstonia eutropha</i> AUM-01	38.0	6.3	55 °C	Cha and Chambliss (2011)
<i>Variovorax boronicumulus</i> CGMCC 4969	42.0	ND	ND	Liu et al. (2013)
<i>Burkholderia</i> sp. DR.Y27	47.0	8.0	40 °C	Syed et al. (2012)
<i>Rhodococcus</i> sp.	44.5	8.5	40 °C	Nawaz et al. (1994)
<i>Rhodococcus</i> sp. N-771	54.7	5.9	55 °C	Ohtaki et al. (2010)
<i>Klebsiella pneumoniae</i> NCTR 1	62.0	7.0	65 °C	Nawaz et al. (1996)
<i>Geobacillus pallidus</i> RAP-8	38.0	7.0	50 °C	Makhongela et al. (2007)
<i>Pseudonocardia thermophila</i> DSMZ 43832	52.0	7.0	70 °C	Egorova et al. (2004)
<i>Rhodococcus erythropolis</i> TA37	55.0	8.0	55 °C	Lavrov et al. (2010)

ND not determined

Amidase activity has been identified in various bacteria genus, commonly found in soils, including *Rhodococcus*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Alcaligenes*, and *Pseudomonas* and in fungi (Kay-Shoemake et al. 1998b; Wakaizumi et al. 2009). These microorganisms are able to produce a single amidase or numerous isoenzymes during growth with amide substrate. Furthermore, amidases exhibited enzymatic activity with relatively limited substrate specificity while others are able to hydrolysis a broad range of spectrum. Among amidases, some have been demonstrated to be involved in the first step of the AMD-degrading microbial pathways for the catalytic hydrolysis of AMD to AA and ammonia (Sharma et al. 2009).

Although some amidases are constitutive (Nawaz et al. 1994), microbial amidases are generally inducible. It has been demonstrated that amides and AMD can be an inducer of

amidase expression and some carbon sources as glucose or succinate can induce a catabolic repression (Potts and Clarke 1976; Sharma et al. 2009). The regulation of amidase (encoded by *amiE* gene) expression has been study in *P. aeruginosa*. In this microorganism, the induction of amidase synthesis is positively regulated by a regulatory protein encoded by *amiR* and a second regulatory gene, *amiC*, which negatively regulates amidase expression (Clarke et al. 1981; Cousens et al. 1987; Wilson and Drew 1991, 1995; Wilson et al. 1993). However, under noninducing condition, low levels of amidase activity are always present within the cells. However, the cellular mechanism for induction or sensing remains unclear because the PAM polymer is too large to enter the cells and to act as a direct inducer. Shanker et al. (1990) have demonstrated that addition of glutamate or

Fig. 3 Metabolic pathway of AMD degradation in *Enterobacter aerogenes* proposed by Charoenpanich and Tani (2014)

ammonium sulfate as additional nitrogen source induced increase in degradation potential.

Several amidases using AMD as substrate have been purified from AMD-degrading bacteria (Cha and Chambliss 2013; Egorova et al. 2004; Lavrov et al. 2010; Liu et al. 2013; Makhongela et al. 2007; Nawaz et al. 1994, 1996; Ohtaki et al. 2010; Syed et al. 2012). The amidases purified from AMD-degrading bacteria are mainly monomer but that from *Burkholderia* sp. is a homotetramer (Syed et al. 2012). The molecular weight, pH, and temperature optima depend on the enzyme (see Table 2). It has also been demonstrated that the catalytic hydrolysis of AMD by amidase can be inhibited or enhanced by metals (Nawaz et al. 1994). These authors showed that amidase activity of *Rhodococcus* sp. was enhanced by Fe^{2+} , Ba^{2+} , and Cr^{2+} but not dependent on these cations. On the other side, the enzyme activity was partially inhibited by Mg^{2+} and totally inhibited in the presence of Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , and Co^{2+} .

The biodegradation of AMD requires not only amidase but also enzymes able to metabolize the intermediate products. Indeed, the biodegradation of AMD induces the production of ammonia and AA. However, the subsequent fate of these products is not clear but probably involves specific catabolic pathways. For AMD-degrading bacteria, AA is probably reduced to generate energy for bacterial growth but the catabolic pathway is not clear. Wampler and Eising (2005) suggested that AA is degraded to β -hydroxypropionate via hydroxylation reaction, then oxidized to CO_2 or reduced to propionic acid. Recently, Charoenpanich and Tini (2014) have studied the response of an AMD-degrader *Enterococcus aerogenes* to AMD using proteomic analysis. These authors have identified 15 proteins differentially expressed after growth in the presence of AMD and have proposed a model of metabolic pathway of AMD degradation based on these results (see Fig. 3).

Finally, the identification of a "universal" pathway and the enzymes involved in AMD metabolism in prokaryotes remains a challenge for the optimization of the bioremediation of AMD.

Conclusions

This review summarizes the literature which gives information and scientific data on the fate of PAM-based flocculants in hydrosystems. PAM and associated AMD have been considered, and three main families of phenomenon have been investigated: transport, adsorption, and degradation. Most of the information gathered in this review was derived from studies conducted in the frame of PAM use for agricultural application. Due to the ability of PAM to adsorb onto mineral particles, its transport in surface water, groundwater, and soils is rather limited and restricted to specific conditions. PAM adsorption is rapid and irreversible, and desorption occurs only at a very small extent. On the contrary, the adsorption

of AMD onto particles is very low, which is likely due to its high hydrosolubility and small size. This low affinity to soil and clay minerals could favor its transfer in surface waters and groundwater, but very few studies reports AMD analysis in natural water. Moreover, several studies have demonstrated microbial degradation of AMD in environments amended with PAM. The biodegradation of AMD could thus limit its transfer in the environment. PAMs are high molecular weight polymers and are unable to pass biological membranes, so the biodegradation of these polymers requires the action of extracellular enzymes, like amidases, to degrade the carbon chain. These characteristics limit the potential of PAM biodegradation. PAM can also be a subject of photodegradation and mechanical degradation. In any case, most of the studies report slow degradation rates without AMD release. The main conclusion of this review is that, despite the abundant literature dedicated to PAM use as flocculants, there is an obvious lack of pertinent and detailed data about the behavior, the fate and the impact of PAM-based flocculants in environments. A lot of work has still to be carried out to elucidate the mechanisms of degradation processes as well as to quantify the transfer of PAM and AMD in hydrosystems.

Acknowledgments The research leading to this publication has received funding from the ANR in the framework of AquaPOL project (CES program, project no. 1443).

References

- Abdel-Alim AH, Hamielec AE (1973) Shear degradation of water-soluble polymers. I. Degradation of polyacrylamide in a high-shear cone-plate viscometer. *J Appl Polym Sci* 17:3769–3778
- Aly SM, Letey J (1988) Polymer and water-quality effects on flocculation of montmorillonite. *Soil Sci Soc Am J* 52:1453–1458
- Andersen FA (2005) Amended final report on the safety assessment of polyacrylamide and acrylamide residues in cosmetics. *Int J Toxicol* 24:21–50
- Arrowood TJ (2008) Determining the fate and transport of the acrylamide monomer (AMD) in soil and groundwater systems, University of Nevada. University of Nevada at Las Vegas, Las Vegas, 132 pp
- Avadjar I, Leong Y, Fourie A, Nugraha T (2013) Behaviours of kaolin suspensions with different polyacrylamide (PAM) flocculants under shear. *Chemeca* 2013, Barton, ACT, 2013
- Bao M, Chen Q, Li Y, Jiang G (2010) Biodegradation of partially hydrolyzed polyacrylamide by bacteria isolated from production water after polymer flooding in an oil field. *J Hazard Mater* 184: 105–110
- Barvenik FW (1994) Polyacrylamide characteristics related to soil applications. *Soil Sci* 158:235–243
- Benhur M, Faria J, Malik M, Letey J (1989) Polymers as soil conditioners under consecutive irrigations and rainfall. *Soil Sci Soc Am J* 53: 1173–1177
- Benhur M, Letey J (1989) Effect of polysaccharides, clay dispersion, and impact energy on water infiltration. *Soil Sci Soc Am J* 53:233–238
- Benhur M, Malik M, Letey J, Mingelgrin U (1992) Adsorption of polymers on clays as affected by clay charge and structure, polymer properties, and water-quality. *Soil Sci* 153:349–356

- Biscenzo J (1994) Predicting key polymer properties to reduce erosion in irrigated soil. *Soil Sci* 158:255–266
- Bottero L (1992) Séparation liquide/solide par coagulation-floculation: les coagulants/floculants, mécanismes d'agrégation, structures et densité des flocs. *Mines et Carrières* 4
- Bouranis DL, Theodoropoulos AG, Drossopoulos JB (1995) Designing synthetic polymers as soil conditioners. *Commun Soil Sci Plant Anal* 26:1455–1480
- Bouranis DL (1998) Designing synthetic soil conditioners via postpolymerization reactions. *Handbook of soil conditioners*, 333–362
- Brown L, Rhead M (1979) Liquid-chromatographic determination of acrylamide monomer in natural and polluted aqueous environments. *Analyst* 104:391–399
- Brown L, Bancroft KCC, Rhead MM (1980) Laboratory studies on the adsorption of acrylamide monomer by sludge, sediments, clays, peat and synthetic resins. *Water Res* 14:779–781
- Burmanilip K, Charoempanich J (2011) Biodegradation of acrylamide by *Enterobacter aerogenes* isolated from wastewater in Thailand. *J Environ Sci (China)* 23:396–403
- Callebaut F, Gabriels D, De Boedt M (1979) The effect of polymer structure on soil physico-chemical properties and soil water evaporation. *J Chem Technol Biotechnol* 29(12):723–729
- Caulfield MJ, Qiao GG, Solomon DH (2002) Some aspects of the properties and degradation of polyacrylamides. *Chem Rev* 102:3067–3084
- Caulfield MJ, Hao X, Qiao GG, Solomon DH (2003) Degradation on polyacrylamides. Part I Lin Polyacryl Polymer 44:1331–1337
- Cavins JF, Friedman M (1968) Specific modification of protein sulfhydryl groups with alpha, beta-unsaturated compounds. *J Biol Chem* 243:3357–3360
- Cha M, Chambliss GH (2011) Characterization of acrylamidase isolated from a newly isolated acrylamide-utilizing bacterium, *Ralstonia eutropha* AUM-01. *Curr Microbiol* 62:671–678
- Cha M, Chambliss GH (2013) Cloning and sequence analysis of the heat-stable acrylamidase from a newly isolated thermophilic bacterium, *Geobacillus thermoglucosidans* AUT-01. *Biodegradation* 24:57–67
- Charmerlain P, Cole R (1996) Influence of structure and formulation on the efficacy of polyacrylamides as soil stabilizers, managing irrigation-induced erosion and infiltration with polyacrylamide. *College of Southern Idaho, Twin Falls*, pp 83–87
- Chang SH, Ryan ME, Gupta RK, Swiatkiewicz B (1991) The adsorption of water soluble polymers on mica, talc, limestone, and various clay minerals. *Colloid Surf* 59:59–70
- Charoempanich J, Tani A (2014) Proteomic analysis of acrylamide-induced proteins in a novel acrylamide-degrader *Enterobacter aerogenes* by 2D electrophoresis and MALDI-TOF-MS. *CMU. J Nat Sci* 13:11
- Chiappa L, Mennella A, Lockhart TP, Burrasato G (1999) Polymer adsorption at the brine/rock interface: the role of electrostatic interactions and wettability. *J Pet Sci Eng* 24:113–122
- Clarke PH, Drew RE, Tibberville C, Brammar WJ, Ambler RP, Auffret AD (1981) Alignment of cloned *amiE* gene of *Pseudomonas aeruginosa* with the N-terminal sequence of amidase. *Biochem Rep* 1:299–307
- Cousens DJ, Clarke PH, Drew R (1987) The amidase regulatory gene (*amiR*) of *Pseudomonas aeruginosa*. *J Gen Microbiol* 133:2041–2052
- Croft BT, Arkell GM, Hodge RPJ (1974) Residues of acrylamide in water. *Water Res* 8:989–993
- Crosby DG (1976) Herbicide photochemical decomposition. In: Kearney P, Calk DD (ed) *Herbicides: chemistry degradation and mode of action*. Marcel Dekker Inc, New York, pp 836–841
- de Rosemond SJC, Liber K (2004) Wastewater treatment polymers identified as the toxic component of a diamond mine effluent. *Environ Toxicol Chem* 23:2234–2242
- Decker C (1989) Effect of UV radiation polymers. In: Cheremisinoff NP (ed) *Handbook of polymer science and technology*. Marcel Dekker, New York, pp 541–608
- Deng YJ, Dixon JB, White GN, Loeppert RH, Jun ASR (2006) Bonding between polyacrylamide and smectite. *Colloid Surf Physicochem Eng Asp* 281:82–91
- Egorova K, Trauthwein H, Versek S, Antranikian G (2004) Purification and properties of an enantioselective and thermoactive amidase from the thermophilic actinomyces *Pseudonocardia thermophila*. *Appl Microbiol Biotechnol* 65:38–45
- El-Mamouni R, Frigon JC, Hawari J, Marroni D, Guio S (2002) Combining photolysis and bioprocesses for mineralization of high molecular weight polyacrylamides. *Biodegradation* 13:221–227
- El-Hardy OA, Abd El-Hardy BM (1989) The interaction between polyacrylamide as a conditioner for sandy soils and some plant nutrients. I. Effect on the mechanical strength and stability and soil structure. *Egypt J Soil Sci* 219:51–56
- Entry JA, Sojka RE, Watwood M, Ross C (2002) Polyacrylamide preparations for protection of water quality threatened by agricultural runoff contaminants. *Environ Pollut* 120:191–200
- Entry JA, Sojka RE, Hicks BJ (2008) Carbon and nitrogen stable isotope ratios can estimate anionic polyacrylamide degradation in soil. *Geoderma* 145:8–16
- EPA US (2010) Toxicological review of acrylamide in support of summary information on the integrated risk information systems (IRIS). U.S. Environmental Protection Agency
- European Parliament (1999) Directive 1999/45/EC concerning the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to the classification, packaging and labelling of dangerous preparations. *Official Journal of the European Union* L200/1. European Union, Brussels
- European Parliament (2006) Regulation 1907/2006/EC concerning the registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals (REACH). *Official Journal of the European Union* L396/1. European Union, Brussels
- European Union (2002) Risk assessment report on acrylamide. CAS no: 79-06-1 (<http://europa.eu.int>)
- Fitzpatrick CSB, Fradin E, Gregory J (2004) Temperature effects on flocculation, using different coagulants. *Water Sci Technol* 50:171–175
- Giroto JA, Teixeira AC, Nascimento CA (2008) Photo-Fenton removal of water-soluble polymers. *Chem Eng Process* 47:2361–2369
- Goodrich MS, Dulak LH, Friedman MA, Lech JJ (1991) Acute and long-term toxicity of water-soluble cationic polymers to rainbow-trout (*Oncorhynchus mykiss*) and the modification of toxicity by humic acid. *Environ Toxicol Chem* 10:509–515
- Graveling GJ, Ragnarsdottir KV, Allen GC, Eastman J, Brady PV, Balsley SD, Skuse DR (1997) Controls on polyacrylamide adsorption to quartz, kaolinite, and feldspar. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 61:3515–3523
- Greenlan DJ (1963) Adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite. *J Colloid Sci* 18:647–664
- Guezennec AG, Michel C, Desroche N, Togola A, Tourné S (Submitted 2014) Microbial aerobic and anaerobic degradation of acrylamide in sludges and industrial and natural waters—sand and gravel quarry case study. *Environmental Science and Pollution Research (SI AQUAPOL)*
- Hamilton M, Reinert K, Freeman MB (1994) Aquatic risk assessment of polymers. *Environ Sci Technol* 28:187A–192A
- Hanson AT, Cleashy JL (1990) The effect of temperature on turbulent flocculation—fluid-dynamics and chemistry. *J AmWater Works Assoc* 82:56–73
- Harford AJ, Hogan AC, Jones DR, van Dam RA (2011) Ecotoxicological assessment of a polyelectrolyte flocculant. *Water Res* 45:6393–6402
- Haschke H, Miles MJ, Sheppard S (2002) Adsorption of individual polyacrylamide molecules studied by atomic force microscopy. *Single Mol* 3:171–172

- Haveroen ME, MacKinnon MD, Fedorak PM (2005) Polyacrylamide added as a nitrogen source stimulates methanogenesis in consortia from various wastewaters. *Water Res* 39:3333–3341
- Henth AR, Bahri PA, Farwell PD, Farrow JB (2006) Polymer flocculation of calcite: experimental results from turbulent pipe flow. *AIChE J* 52:1284–1293
- Hollander AF, Somasundaran P, Gryte CC (1981) Adsorption characteristics of polyacrylamide co-polymers on sodium kaolinite. *J Appl Polym Sci* 26:2123–2138
- Holliman PJ, Clark JA, Williamson JC, Jones DL (2005) Model and field studies of the degradation of cross-linked polyacrylamide gels used during the revegetation of slate waste. *Sci Total Environ* 336:13–24
- Inyang HI, Bao S (2005) Polyacrylamide sorption opportunity on interlayer and external pore surfaces of contaminant barrier clays. *Chemosphere* 58:19–31
- Jin RR, Hu WB, Hou XJ (1987) Mechanism of selective flocculation of hematite from quartz with hydrolyzed polyacrylamide. *Colloid Surf* 26:317–331
- Junqua G, Spinelli S, Gonzalez C (2013) Occurrence and fate of acrylamide in water-recycling systems and sludge in aggregate industries. *Environ Sci Pollut Res*. doi:10.1007/s11356-014-3022-5
- Kay-Shoemaker JL, Watwood ME, Lentz RD, Sojka RE (1998a) Polyacrylamide as an organic nitrogen source for soil microorganisms with potential effects on inorganic soil nitrogen in agricultural soil. *Soil Biol Biochem* 30:1045–1052
- Kay-Shoemaker JL, Watwood ME, Sojka RE, Lentz RD (1998b) Polyacrylamide as a substrate for microbial amidase in culture and soil. *Soil Biol Biochem* 30:1647–1654
- Kurenkov VF, Hartun HG, Lobenzov FI (2002) Degradation of polyacrylamide and its derivatives in aqueous solutions. *Russ J Appl Chem* 75:1039–1050
- Labahn SK, Fisher JC, Robble EA, Young MH, Moser DP (2010) Microbially mediated aerobic and anaerobic degradation of acrylamide in a Western United States irrigation canal. *J Environ Qual* 39:1563–1569
- Laird DA (1997) Bonding between polyacrylamide and clay mineral surfaces. *Soil Sci* 162:826–832
- LaMer VK, Healy TW (1963) Adsorption-flocculation reactions of macromolecules at the solid-liquid interface. *Rev Pure Appl Chem* 13:112–132
- Lande SS, Bosch SJ, Howard PH (1979) Degradation and leaching of acrylamide in soil. *J Environ Qual* 8:133–137
- Lavrov KV, Zahanin IA, Kotlova EK, Yansenko AS (2010) A new acylamidase from *Rhodococcus erythropolis* TA37 can hydrolyze N-substituted amides. *Biochemistry (Moscow)* 75:1006–1013
- Lecourtier J, Lee LT, Chauveteau G (1996) Adsorption of polyacrylamide on siliceous minerals. *Colloid Surf* 47:219–231
- Lee JJ, Fuller GG (1985) Adsorption and desorption of flexible polymer-chains in flowing systems. *J Colloid Interface Sci* 103:569–577
- Lee LT, Somasundaran P (1991) Effect of inorganic and organic additives on the adsorption of nonionic polyacrylamide on hematite. *J Colloid Interface Sci* 142:470–479
- Lentz RD, Sojka RE (2000) Applying polymers to irrigation water: evaluating strategies for furrow erosion control. *Trans ASAE* 43:1561–1568
- Lentz RD, Sojka RE, Mackey BE (2002) Fate and efficacy of polyacrylamide applied in furrow irrigation: full-advance and continuous treatments. *J Environ Qual* 31:661–670
- Leong YK, Creasy DE, Boger DV, Nguyen QD (1987) Rheology of brown coal-water suspensions. *Rheol Acta* 26:291–300
- Liber K, Weber L, Levesque C (2005) Sublethal toxicity of two wastewater treatment polymers to lake trout fry (*Salvelinus namaycush*). *Chemosphere* 61:1123–1133
- Liu L, Wang Z, Lin K, Cai W (2012) Microbial degradation of polyacrylamide by aerobic granules. *Environ Technol* 33:1049–1054
- Liu ZH, Cao YM, Zhou QW, Gao K, Ge F, Hou JY, Hu SY, Yuan S, Dai YJ (2013) Acrylamide biodegradation ability and plant growth-promoting properties of *Variovorax boronicum* CGMCC 4969. *Biodegradation* (in press)
- Lu JH, Wu L, Letey J (2002) Effects of soil and water properties on anionic polyacrylamide sorption. *Soil Sci Soc Am J* 66:578–584
- Lu JH, Wu LS (2013) Polyacrylamide distribution in columns of organic matter-removed soils following surface application. *J Environ Qual* 32:674–680
- Lurie M, Rehman M (1997) Effect of properties of polyelectrolytes on their interaction with particulates and soluble organics. *Water Sci Technol* 36:93–101
- Lyklema J, Fleer GJ (1987) Electrical contributions to the effect of macromolecules on colloid stability. *Colloid Surf* 25:357–368
- Ma Y, Yu H, Pan W, Liu C, Zhang S, Shen Z (2010) Identification of nitrile hydratase-producing *Rhodococcus ruber* TH and characterization of an amE-negative mutant. *Bioresour Technol* 101:285–291
- McCollister DD, Owen F, Rowe VK (1964) Toxicology of acrylamide. *Toxicol Appl Pharmacol* 6:172–181
- Makhongela HS, Glowacka AE, Agarker VB, Sewell BT, Weber B, Cameron RA, Cowan DA, Burton SG (2007) A novel thermostable nitrilase superfamily amidase from *Geobacillus pallidus* showing acyl transfer activity. *Appl Microbiol Biotechnol* 75:801–811
- Malik M, Letey J (1991) Adsorption of polyacrylamide and polysaccharide polymers on soil materials. *Soil Sci Soc Am J* 55:380–383
- Malik M, Nadler A, Letey J (1991) Mobility of polyacrylamide and polysaccharide polymer through soil materials. *Soil Technol* 4:255–263
- Matsuoka H, Ishimura F, Takeda T, Hikuma M (2002) Isolation of polyacrylamide-degrading microorganisms from soil. *Biotechnol Bioprocess Eng* 7:327–330
- Mitchell AS, Morelos O (1935) Polyelectrolyte adsorption by kaolinite. *Ind Eng Chem* 47:1081–1089
- Molok V. Acrylamide: a review of the literature in NIOH and NIOSH basis for an occupational health standard. US Department of Health and Human Services, 1991
- Mordland (1970) Clay-organic complexes and interactions. *Adv Agron* 22:75–117
- Mpofa P, Addai-Mensah J, Ralston J (2004) Temperature influence of nonionic polyethylene oxide and anionic polyacrylamide on flocculation and dewatering behavior of kaolinite dispersions. *J Colloid Interface Sci* 27:145–156
- Nabzar L, Pfefferkorn E, Varoqui R (1984) Polyacrylamide sodium kaolinite interactions—flocculation behavior of polymer clay suspensions. *J Colloid Interface Sci* 102:380–388
- Nabzar L, Pfefferkorn E, Varoqui R (1988) Stability of polymer clay suspensions—the polyacrylamide sodium kaolinite system. *Colloid Surf* 30:345–353
- Nadler A, Letey J (1989) Adsorption-isotherms of polyanions on soils using tritium labeled compounds. *Soil Sci Soc Am J* 53:1375–1378
- Nadler A, Malik M, Letey J (1992) Desorption of polyacrylamide and polysaccharide polymers from soil materials. *Soil Technol* 5:91–95
- Nagashiro W, Tsunoda T, Tanaka M, Oikawa M (1975) Degradation of polyacrylamide molecules in aqueous-solutions by high-speed stirring. *Bull Chem Soc Jpn* 48:2597–2598
- Nakamiya K, Kinoshita S (1995) Isolation of polyacrylamide-degrading bacteria. *J Ferment Bioeng* 80:418–420
- Newaz MS, Franklin W, Cerniglia CE (1993) Degradation of acrylamide by immobilized cells of a *Pseudomonas* sp. and *Xanthomonas maltophilia*. *Can J Microbiol* 39:207–212
- Newaz MS, Khan AA, Seng JE, Leakey JE, Sittanen PH, Cerniglia CE (1994) Purification and characterization of an amidase from an acrylamide-degrading *Rhodococcus* sp. *Appl Environ Microbiol* 60:3343–3348
- Newaz MS, Khan AA, Bhattacharyya D, Sittanen PH, Cerniglia CE (1996) Physical, biochemical, and immunological characterization

- of a thermostable amidase from *Klebsiella pneumoniae* NCTR 1. *J Bacteriol* 178:2397–2401
- Newaz MS, Billedau SM, Cemiglia CE (1998) Influence of selected physical parameters on the biodegradation of acrylamide by immobilized cells of *Rhodococcus* sp. *Biodegradation* 9:381–387
- Nguyen QD, Boger DV (1985) Thixotropic behaviour of concentrated bauxite residue suspensions. *Rheol Acta* 24:427–437
- Nguyen QD, Boger DV (1998) Application of rheology to solving tailings disposal problems. *Int J Miner Process* 54:217–233
- Ohtaki A, Murata K, Sato Y, Noguchi K, Miyatake H, Dohmae N, Yamada K, Yoshida M, Oda M (2010) Structure and characterization of amidase from *Rhodococcus* sp. N-771: insight into the molecular mechanism of substrate recognition. *Biochim Biophys Acta* 1804:184–192
- Parfitt RL, Greenland JD (1970) Adsorption of polysaccharides by montmorillonite. *Soil Sci Soc Am J* 34:562–566
- Paterson RW, Abernathy FH (1970) Turbulent flow drag reduction and degradation with dilute polymer solutions. *J Fluid Mech* 43:689–710
- Pefferkorn R, Nahar L, Varoqui R (1987) Polyacrylamide Na-kaolinite interactions—effect of electrolyte concentration on polymer adsorption. *Colloid Polym Sci* 265:889–896
- Pereira AS, Soares EJ (2012) Polymer degradation of dilute solutions in turbulent drag reducing flows in a cylindrical double gap rheometer device. *J Non Newtonian Fluid Mech* 179–180:9–22
- Potts JR, Clarke PH (1976) The effect of nitrogen limitation on catabolite repression of amidase, histidase and urease in *Pseudomonas aeruginosa*. *J Gen Microbiol* 93:377–387
- Povkh LI, Chenniyuk VV (1986) An experimental investigation of the effect of a polyacrylamide additive on the pressure drop in an expansion. *J Eng Phys* 51:1001–1004
- Pradip YAA, Fuerstenau DW (1980) The adsorption of polyacrylamide flocculants on apatites. *Colloid Polym Sci* 258:1343–1353
- Rabek JF (1996) Photodegradation of polymers: physical characteristics and applications. Springer, Berlin
- Rasteiro MG, Garcia FAP, Ferreira P, Blanco A, Negro C, Antunes I (2008) Evaluation of flocc resistance and reflocculation capacity using the LDS technique. *Powder Technol* 183:231–238
- Ren G-M, Di-Z S, Chung Jong S (2006) Kinetics study on photochemical oxidation of polyacrylamide by ozone combined with hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *J Environ Sci Chin* 18:660–664
- Rho T, Park J, Kim C, Yoon HK, Suh HS (1996) Degradation of polyacrylamide in dilute solution. *Polym Degrad Stab* 51:287–293
- Ruehrwein RA, Ward DW (1952) Mechanism of clay aggregation by polyelectrolytes. *Soil Sci* 73:485–492
- Santoshkumar M, Nayak AS, Anjaneyya O, Karagoudar TB (2010) A plate method for screening of bacteria capable of degrading aliphatic nitriles. *J Ind Microbiol Biotechnol* 37:111–115
- Sathesh Prabu C, Thatheya AJ (2007) Biodegradation of acrylamide employing free and immobilized cells of *Pseudomonas aeruginosa*. *Int Biodeterior Biodegrad* 60:69–73
- Sato T, Ruch R (1980) Stabilization of colloidal dispersions by polymer adsorption. In: Dekker (ed) Surfactant science series. Marcel Dekker Inc, New York
- Scott JP, Fawell PD, Ralph DE, Farrow JB (1996) The shear degradation of high-molecular-weight flocculant solutions. *J Appl Polym Sci* 62: 2097–2016
- Sender TJ, Di Meglio JM, Silberzan I (2000) The conformation of adsorbed polyacrylamide and derived polymers. *Comptes Rendus De L Acad Des Sci Serie Iv Physique Astrophys* 1:1143–1152
- Seybold CA (1994) Polyacrylamide review: soil conditioning and environmental fate. *Commun Soil Sci Plant Anal* 25:2171–2185
- Shanker R, Ramakrishna C, Seth PK (1990) Microbial degradation of acrylamide monomer. *Arch Microbiol* 154:192–198
- Sharma M, Sharma N, Bhalla T (2009) Amidases: versatile enzymes in nature. *Rev Environ Sci Biotechnol* 8:343–366
- Shukor MY, Gusmanizar N, Azmi NA et al (2009a) Isolation and characterization of an acrylamide-degrading *Bacillus cereus*. *J Environ Biol* 30(1):57–64
- Shukor MY, Gusmanizar N, Ramli J, Shamsan NA, MacCormack WP, Syed MA (2009b) Isolation and characterization of an acrylamide-degrading Antarctic bacterium. *J Environ Biol* 30:107–112
- Smith EA, Oehme FW (1993) Rapid direct analysis of acrylamide residue in polyacrylamide thickening agents by HPLC. *J Chromatogr Sci* 31:192–195
- Smith EA, Praes SL, Oehme FW (1996) Environmental degradation of polyacrylamides. 1. Effects of artificial environmental conditions. Temp Light pH Ecotoxicol Environ Safe 35:121–135
- Smith EA, Praes SL, Oehme FW (1997) Environmental degradation of polyacrylamides. 2. Effects of environmental (outdoor) exposure. *Ecotoxicol Environ Saf* 37:76–91
- Sojka RE, Entry JA (2000) Influence of polyacrylamide application to soil on movement of microorganisms in runoff water. *Environ Pollut* 108:405–412
- Sojka RE, Bjorneberg DL, Entry JA, Lentz RD, Orts WJ (2007) Polyacrylamide in agriculture and environmental land management. *Adv Agron* 92:75–162
- Spicer PT, Pratsinis SE, Raper J, Amal R, Bushell G, Meesters G (1998) Effect of shear schedule on particle size, density, and structure during flocculation in stirred tanks. *Powder Technol* 97:26–34
- Spofford TL, Pfeiffer KL (1996) Agricultural irrigation polyacrylamide application standard, managing irrigation-induced erosion and infiltration with polyacrylamide. College of Southern Idaho, Twin Falls
- Stephens SH (1991) Final report on the safety of polyacrylamide. *J Am Coll Toxicol* 10:193–202
- Stutzmann T, Siffert B (1977) Contribution to adsorption mechanism of acetamide and polyacrylamide on to clays. *Clay Clay Miner* 25: 392–406
- Suzuki K, Sugiyama A, Nakazato K (1978) Study of acrylamide-gel chromatography 3 spherical gels of polyacrylamide imidized by heat-treatment. *Nippon Kagaku Kaishi* 1385–1389
- Suzuki K, Nakazato K, Takasaki T (1979) Study of acrylamide-gel chromatography 4 spherical gels of polyacrylamide copolymerized with acrylonitrile. *Nippon Kagaku Kaishi* 1327–1331
- Syed MA, Ahmad SA, Kusin N, Shukor MY (2012) Purification and characterization of amidase from acrylamide-degrading bacterium *Burkholderia* sp. strain DR.Y27. *Adv J Biotechnol* 11:329–336
- Tanaka H, Odberg L, Wagberg L, Lindstrom T (1990) Adsorption of cationic polyacrylamide onto monodispersed polystyrene lattices and cellulose fiber—effect of molecular-weight and charge-density of cationic polyacrylamides. *J Colloid Interface Sci* 13:219–228
- Tang S, Ma Y, Shiu C (2001) Modeling the mechanical strength of fractal aggregates. *Coll Surf Physicochem Eng Asp* 180:7–16
- Taylor ML, Morris GE, Self PG, Smart RS (2002) Kinetics of adsorption of high molecular weight anionic polyacrylamide onto kaolinite: the flocculation process. *J Colloid Interface Sci* 250:28–36
- Tekin N, Demirbas O, Alkan M (2005) Adsorption of cationic polyacrylamide onto kaolinite. *Microporous Mesoporous Mater* 85:340–350
- Tekin N, Dincer A, Demirbas O, Alkan M (2006) Adsorption of cationic polyacrylamide onto sepiolite. *J Hazard Mater* 134:211–219
- Tekin N, Dincer A, Demirbas O, Alkan M (2010) Adsorption of cationic polyacrylamide (C-PAM) on expanded perlite. *Appl Clay Sci* 50: 125–129
- Thanyacharoen U, Tani A, Charoensanich J (2012) Isolation and characterization of *Kluyvera georgiana* strain with the potential for acrylamide biodegradation. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 47:1491–1499
- Theng BKG (1979) Formation and properties of clay-polymer complexes. *Develop Soil Sci* 9:9–11
- Theng BKG (1982) Clay-polymer interactions—summary and perspectives. *Clay Clay Miner* 30:1–10

Author's personal copy

Environ Sci Pollut Res

- Togola A, Coureau C, Guezennec AG, Touzé S (Submitted 2014) A sensitive analytical procedure for acrylamide in environmental water samples by offline SPE-UPLC/MS/MS. *Environ Sci Pollut Res (SI AQUAPOL)*
- Touzé S, Guerin V, Guezennec AG, Binet S, Togola A (2014) Dissemination of acrylamide monomer from polyacrylamide based flocculant use—sand and gravel quarry case study. *Environ Sci Pollut Res (SI AQUAPOL)*
- UNPG (2013) Polyacrylamide based flocculant used in quarries (in French). Union National des Producteurs de Granulats UNPG
- Van de Ven TGM (1994) Kinetic aspects of polymer and polyelectrolyte adsorption on surfaces. *Adv Colloid Interf Sci* 48:121–140
- Ver Vers LM (1999) Determination of acrylamide monomer in polyacrylamide degradation studies by high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr Sci* 37:486–494
- Vlachogiannis M, Liberatore MW, McHugh AJ, Hanratty TJ (2003) Effectiveness of a drag reducing polymer: relation to molecular weight distribution and structuring. *Phys Fluids* 15:3786–3794
- Wade JHT, Kumar P (1972) Electronic microscope studies of polymer degradation. *J. Hydronaut.* 6–40
- Wakizumi M, Yamamoto H, Fujimoto N, Ozeki K (2009) Acrylamide degradation by filamentous fungi used in food and beverage industries. *J Biosci Bioeng* 108:391–393
- Wampler DA, Ensign SA (2005) Photobiotrophic metabolism of acrylamide by a newly isolated strain of *Rhodospirillum rubrum*. *Appl Environ Microbiol* 71:5850–5857
- Weideborg M, Kallqvist T, Odgaard KE, Sverdrup LE, Vik BA (2001) Environmental risk assessment of acrylamide and methylolacrylamide from a grouting agent used in the tunnel construction of Rømeråsporten, Norway. *Water Res* 35:2645–2652
- Wen Q, Chen Z, Zhao Y, Zhang H, Feng Y (2010) Biodegradation of polyacrylamide by bacteria isolated from activated sludge and oil-contaminated soil. *J Hazard Mater* 175:955–959
- Wilson S, Drew R (1991) Cloning and DNA sequence of *amiC*, a new gene regulating expression of the *Pseudomonas aeruginosa* aliphatic amidase, and purification of the *amiC* product. *J Bacteriol* 173:4914–4921
- Wilson SA, Wachira SJ, Drew RE, Jones D, Pearl LH (1993) Antitermination of amidase expression in *Pseudomonas aeruginosa* is controlled by a novel cytoplasmic amide-binding protein. *Embo J* 12:3637–3642
- Wilson SA, Drew RE (1995) Transcriptional analysis of the amidase operon from *Pseudomonas aeruginosa*. *J Bacteriol* 177:3052–3057
- World Health Organization (1985) Environmental Health Criteria 1985, 49, 1. International programme on chemical safety Web. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc49.htm>
- Woodrow JE, Seiber JN, Miller GC (2008) Acrylamide release resulting from sunlight irradiation of aqueous polyacrylamide/iron mixtures. *J Agric Food Chem* 56:2773–2779
- Yamada H, Asano Y, Hino T, Tani Y (1979) Microbial utilization of acrylonitrile. *J Ferment Technol* 5:8–14
- Yeung A, Gibbs A, Pelton R (1997) Effect of shear on the strength of polymer-induced flocs. *J Colloid Interface Sci* 196:113–115
- Yeung AKC, Pelton R (1996) Micromechanics: a new approach to studying the strength and breakup of flocs. *J Colloid Interface Sci* 184:579–585
- Yeung MH, Tappen JJ, Miller GC, Carroll S, Saxfalk RB (2007) Risk characterization using linear anionic polyacrylamide to reduce water seepage from unlined water delivery canal systems. Publication no. 41226. Desert Research Institute, Las Vegas

L'analyse des données bibliographiques sur les propriétés, les utilisations, les méthodes de quantification et le devenir de l'AMD et du PAM dans l'environnement font apparaître certains manques d'informations en particulier concernant les interactions de l'AMD avec les particules du sol. Jusqu'à présent, la biodégradation rapide de l'AMD était considérée comme le principal phénomène de son élimination. Malgré sa forte toxicité, la biodégradation rapide de l'AMD ne justifiait pas d'effectuer d'études supplémentaires. Récemment, la présence d'AMD a été détectée dans des lagunes de décantation délaissées (Touzé *et al.* 2014), remettant en question la cinétique rapide de dégradation de l'AMD. Ainsi, les interactions de l'AMD avec les particules du sol, et particulièrement les particules minérales, connues pour leur capacité d'adsorption élevée, doivent être mieux explorées pour comprendre la faible dégradation de l'AMD dans ce type de milieu. La détermination de l'affinité de l'AMD vis-à-vis des phases minérales du sol peut renseigner sur la possibilité de piégeage de l'AMD et en déduire sa mobilité et les risques de propagation. Les teneurs en AMD résiduel issus de l'emploi des PAM sont réglementées dans plusieurs pays de l'EU et aux USA. Malgré cette réglementation, à l'échelle annuelle, des quantités importantes en AMD sont rejetées dans l'environnement à l'issue de l'utilisation de PAM (100 000 tonnes en 2002 en Europe). Compte tenu des récentes études démontrant que l'AMD n'est pas rapidement biodégradé dans des lagunes de décantation, la question de l'accumulation de l'AMD se pose. Il devient alors indispensable de mieux comprendre son comportement dans l'environnement.

Pour étudier correctement l'AMD à des concentrations proches des teneurs naturelles, il est important de disposer d'une méthode analytique performante et sensible capable de quantifier l'AMD sans problèmes d'interférences liées à l'effet de la matrice. Dans la littérature, des méthodes analytiques directes et indirectes ont été proposées pour mesurer l'AMD. Les méthodes récentes, plus sensibles, sont souvent basées sur la technique de HPLC/MS/MS. Quand il s'agit d'échantillons environnementaux, les méthodes indirectes ont été souvent privilégiées pour éviter les effets de la matrice. Comparées aux méthodes directes, les méthodes indirectes sont plus lentes, plus complexes et plus coûteuses à cause de l'étape de préparation, qui en plus, génère souvent des pertes de l'AMD dans les cartouches d'extraction. Certaines méthodes directes ont été développées et testées dans des eaux naturelles comme les eaux de rivière et les eaux souterraines. Ces méthodes ont été souvent confrontées aux problèmes de matrice en raison des volumes élevés d'échantillons injectés. Le développement d'une méthode analytique directe, rapide et sensible adaptée à des matrices

de salinité variable est présenté dans le chapitre suivant, avec une application à des échantillons résultant d'expériences d'adsorption de l'AMD sur des matrices minérales.

PDF Pro Evaluation

PDF Pro Evaluation

*Chapitre II: Analyse et adsorption de
l'acrylamide sur des particules minérales*

Le devenir de l'AMD dans l'environnement dépend de deux principaux mécanismes : sa dégradation naturelle et son adsorption sur les particules du sol. La biodégradation de l'AMD par différents micro-organismes a été mise en évidence dans de nombreux travaux, mais reste incomplète et dépendante des conditions du milieu. Les lagunes de décantation à ciel ouvert où sont stockées les boues de décantation dans les industries de granulats peuvent être à l'origine d'une dissémination de l'AMD dans le milieu environnant (sol, eaux de surface et eaux souterraines) à partir de la boue stockée ou de l'eau interstitielle. Pour limiter la migration et la mobilité de l'AMD, les phases minérales du sol comme les argiles, sont utilisées pour imperméabiliser ces lagunes. Les interactions de l'AMD avec des particules de boue d'un site de granulats et des particules minérales ont été étudiées dans ce travail, par l'intermédiaire de tests d'adsorption, afin d'évaluer l'efficacité des matériaux d'étanchéification des lagunes.

Pour pouvoir doser correctement l'AMD dans les tests d'adsorption, mais aussi dans d'autres applications, une méthode d'analyse de l'AMD basée sur la technique de HPLC/MS/MS a été développée. L'objectif était de proposer une méthode analytique directe, simple et rapide mais suffisamment sensible pour doser l'AMD à des concentrations proches des teneurs naturelles. L'injection directe a été favorisée pour éviter la lourde étape de préparation ainsi que la perte de l'AMD lors de l'étape d'extraction. D'autre part, même si l'injection directe a été pratiquée, un faible volume d'échantillon a été utilisé afin d'éviter des problèmes d'interférence liés à la matrice. Grâce à sa rapidité de mise en œuvre, sa simplicité et sa bonne sensibilité, cette méthode s'avère être un bon compromis pour doser l'AMD à faible concentration dans des échantillons aqueux.

1- Résumé de l'article 1: Direct injection method for HPLC/MS/MS analysis of acrylamide in aqueous solutions: application to adsorption experiments

Dans des industries de granulat où les PAM ont été employés pour le recyclage des eaux de procédé, des teneurs en acrylamide jusqu'à 16,4 µg/L ont été détectées dans des échantillons d'eaux et de boues (Junqua *et al.* 2014). L'AMD a également été détecté dans des échantillons de boue provenant de bassins de décantation délaissés depuis deux ans témoignant de la persistance de l'AMD dans ces bassins (Touzé *et al.* 2014). Dans ce contexte, le devenir de cet acrylamide et ses interactions avec les particules de boue doivent être explorés. Dans ce chapitre, les interactions de l'AMD avec des particules de boue et des particules d'argiles (kaolinite et illite) contenues dans la boue ont été étudiées avec des tests d'adsorption en batch. Pour mesurer l'AMD dans les échantillons d'adsorption mais aussi dans d'autres échantillons aqueux, une méthode analytique basée sur la technique HPLC/MS/MS a été développée et validée. Les tests d'adsorption ont révélé une faible affinité de l'AMD pour les particules de boue et d'argiles. L'adsorption de l'AMD est faible (< 10%) et indépendante du temps de contact, du pH et de la concentration initiale de l'AMD. Cette faible affinité peut être expliquée par les propriétés physico-chimiques de l'AMD, soit sa charge neutre, sa polarité élevée, son fort caractère hydrophile et sa petite taille.

1-1- Matériel et méthodes

1-1-1- Analyse de l'acrylamide

L'analyse de l'AMD a été conduite avec une HPLC/MS/MS, en utilisant l'AMD $^{13}\text{C}_3$ comme étalon interne. Les normes Afnor NF T 90-210 et NF T 90-220 ont été utilisées pour la validation de la méthode analytique et l'estimation des incertitudes.

1-1-2- Etude de l'adsorption de l'acrylamide

Des expériences d'adsorption sur une illite, une kaolinite et une boue issue d'une industrie de granulats ont été réalisées. Afin d'évaluer le comportement de l'AMD à la surface des ces 3 échantillons, des expériences d'adsorption en fonction du ratio solide/liquide, du pH et de la concentration en AMD ont été réalisées.

1-2- Résultats et conclusion

1-2-1- Analyse de l'AMD

La méthode d'analyse de l'AMD par injection directe présente une limite de quantification de 1 µg/L. Les incertitudes sont estimées à 34,2 ; 22 et 12,4% pour des concentrations en AMD de 1, 6, et 10 µg/L respectivement. L'effet de la matrice électrolytique comparé à une matrice d'eau ultra pure est négligeable.

1-2-2- Adsorption de l'AMD

L'adsorption de l'AMD sur la boue, la kaolinite et l'illite est faible et les pourcentages d'adsorption ne dépassent pas 10%. Les quantités d'adsorption sont indépendantes du temps de contact, du pH et des concentrations initiales en AMD.

La faible adsorption de l'AMD sur les particules de boue et les deux argiles utilisées (kaolinite et illite) est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature (Brown *et al.* 1980). Cette faible affinité de l'AMD aux particules minérales du sol serait probablement à l'origine d'une mobilité élevée de l'AMD dans le sol. La méthode analytique proposée dans ce travail a montré de bonnes performances (rapidité, simplicité, sensibilité) et a abouti à une limite de quantification de 1µg/L, satisfaisante en tenant compte des concentrations naturelles de l'AMD présentes dans le site de l'étude (1,01 à 5,66 µg/L).

PDF Pro Evaluation

2- Article 1: Direct injection method for HPLC/MS/MS analysis of acrylamide in aqueous solutions: application to adsorption experiments

Author's personal copy

Environ Sci Pollut Res (2015) 22:6414–6422
DOI 10.1007/s11356-014-3774-y

DEGRADATION AND TRANSFER OF POLYACRYLAMIDE BASED FLOCULENTS IN SLUDGES AND INDUSTRIAL AND NATURAL WATERS

Direct injection method for HPLC/MS/MS analysis of acrylamide in aqueous solutions: application to adsorption experiments

Ines Mnif · Charlotte Hurel · Nicolas Marmier

Received: 2 July 2014 / Accepted: 26 October 2014 / Published online: 13 November 2014
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

Abstract Polyacrylamides are polymers used in many fields and represent the main source of release of the highly toxic acrylamide in the environment. In this work, a simple, rapid, and sensitive analytical method was developed with HPLC/MS/MS and direct injection for acrylamide analysis in water and adsorption samples. AFNOR standards NF T90-210 and NF T90-220 were used for the analytical method validation and uncertainty estimation. Limit of quantification (LOQ) for acrylamide was 1 µg/L, and accuracy was checked at three acrylamide levels (1, 6, and 10 µg/L). Uncertainties were estimated at 34.2, 22, and 12.4 % for acrylamide concentrations at LOQ, 6 µg/L, and 10 µg/L, respectively. Acrylamide adsorption on clays (kaolinite, illite) and sludge was then studied as a function of pH, time, and acrylamide concentrations. Acrylamide adsorption on kaolinite, illite, and sludge was found to be very weak since adsorption percentages were inferior to 10 %, whatever the pH value and the initial acrylamide concentration. The low affinity of acrylamide for clays and sludge is likely due to its hydrophilic property, small size, and charge neutrality.

Keywords Acrylamide · HPLC/MS/MS · Quantification · Adsorption · Clays · Sludge

Introduction

Acrylamide (AMD) is a highly toxic monomer for humans and animals. On the basis of several previous investigations about AMD toxicity, the US EPA (1994) classified AMD as carcinogenic and reprotoxic to animals and irritant and neurotoxin to humans and animals. In France, AMD was also classified by the National Center of Scientific Research (CNRS 2008) on a scale of three levels of toxicity as level 2 carcinogenic and mutagenic and level 3 reprotoxic molecule. Acrylamide monomer is the principal compound involved in the production of polyacrylamide (PAM) polymers. The reaction of polymerization can be incomplete, and consequently, residual acrylamide remains in the final PAM product. Indeed, amounts (430–800 µg/L) of acrylamide were found after PAM dissolution in water (Ishizuka et al. 2008; Smith et al. 1996). The concentration of residual acrylamide is regulated in Europe and must be less than 1000 µg/kg (European Parliament 1999). Considering the use of PAM in many fields (agriculture, cosmetic, cement, wastewater treatment) to improve the solid/liquid separation of waters mixed with suspended matter, a release of AMD can occur in the environment. Previous studies have shown that after using PAM flocculants, the acrylamide levels were in the range of microgram per liter in water samples from industrial or agricultural sites (Chu and Metcalfe 2007; Croll et al. 1979). In aggregate quarries, where PAM is used for water process recycling, the detected concentrations of acrylamide in the water circuit were up to 5.66 µg/L (Touzé et al. 2014). In the water of a sludge discharge pipe (from a quarry site), acrylamide was detected at a concentration equal to 1.19 µg/L (US Department of Health and Human Services 2008). In water and sludge samples from aggregate industry, Junqua et al. (2014) measured low acrylamide levels in most of the water samples. When acrylamide concentration was significant (superior to limit of quantification (LOQ)), the concentration did not exceed 16.4 µg/L (at

Responsible editor: Eater Heath

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s11356-014-3774-y) contains supplementary material, which is available to authorized users.

I. Mnif (✉) · C. Hurel · N. Marmier
ECOMERS, University Nice Sophia Antipolis, Parc Valrose, 28
Avenue Valrose, 06108 Nice Cedex 2, France
e-mail: inesmnif@gmail.com

Springer

the influent of the settling process). Backe et al. (2014) detected acrylamide concentrations of 0.28 µg/L in waters from the holding pond of sand and gravel mines. Junqua et al. (2014) and Backe et al. (2014) both found very low concentrations of AMD in water-reused process. Nevertheless, Junqua et al. (2014) pointed out the relevance to study AMD mobilization and runoff as well as its degradation in water and sludge. For these reasons, it is of importance to accurately measure AMD levels from granulate industries and to study the behavior of acrylamide (immobilization and degradation) in contact with the mineral phases from the operation site.

Acrylamide properties such as polarity and small size make this molecule difficult to analyze at trace levels. Analytical techniques based on liquid chromatography were proposed in the literature in order to quantify, by direct injection, acrylamide in water samples (Cavalli et al. 2004; Marín et al. 2006; US EPA 1994) (Table 1). The analytical method proposed by the US EPA (1994) based on liquid chromatography and UV detection is appropriate to quantify acrylamide concentration greater than 10 µg/L. Searching sub-ppb levels of acrylamide, corresponding to the regulated concentrations for drinking water (0.1 µg/L) (European Council 1998), liquid chromatography with MS (Cavalli et al. 2004) or MS/MS detection (Marín et al. 2006) and direct injection were used. The detection limits determined for the direct methods were satisfactory compared to the regulated value, but these methods requested important injection volumes and were not tested on complex matrixes such as pore water. The method developed on HPLC/MS/MS by DeArmond and DiGoregio (2013) (Table 1) requested the use of solid phase extraction (SPE) before analysis to concentrate acrylamide from aqueous samples, but a limited recovery of solid phase was found because of the high polarity of acrylamide (Chu and Metcalfe 2007; DeArmond and DiGoregio 2013). The solid phase extraction can be problematic because of the high polarity of AMD on the one hand, and time consuming because of the pre-concentration step on the other hand. Both direct and indirect methods can be used to quantify AMD, the choice of the method depends on the type of samples and AMD concentration levels.

Few studies have focused on the interaction of acrylamide with soil particles and particularly inorganic ones. For AMD initial concentrations between 100 and 10⁴ µg/L, no significant adsorption of acrylamide on sludge, sediments, and clays was found after 24 h of contact (Brown et al. 1980). On the other hand, it has been highlighted that the percentage of acrylamide adsorption was varying between 1 and 22 %, when the initial AMD concentration was ranging from 5000 to 50 µg/L, respectively (Arrowood 2008). Adsorption was more significant on loamy soils than on sand and on small size particles than on coarse particles (Arrowood 2008). For both studies, the initial acrylamide concentrations were of the same order of magnitude as well as the analytical technique (HPLC-

Table 1 LC/MS methods for acrylamide analysis in water

Sample	Sample preparation	Analytical step	LOQ/LOD, µg/L	Experimental conditions		Solvent	Validation procedure		References
				Injected volume, µL	Column		Interface		
SW, GW, DW	Direct injection	LC/MS/MS	0.1 (LOD)	750	Atlantis dC18	Water/methanol	Ion spray APCI	(European Union Decision 2002)	(Marin et al. 2006)
WW, GW	SPE-activated carbon	LC/MS/MS	0.021 (LOD)	30	Ion exclusion column	Water/acetonitrile	ESI+	(ICHQ2(R1) 1996)	(DeArmond and DiGoregio 2013)
SW	Evaporation	LC/MS/MS	0.06 (LOQ)	25	Genesis C18	Water	APCI	(Matuszewski et al. 2003)	(Chu and Metcalfe 2007)
DW	Direct injection	LC/MS	0.5 (LOQ)	500	Ion exclusion column	Acetonitrile/formic acid	ESI+	(Birnbaum 1998)	(Cavalli et al. 2004)

SW surface water, GW groundwater, DW drinking water, WW wastewater

SW surface water, GW groundwater, DW drinking water, WW wastewater

UV). Conclusions from these two studies were contradictory especially when the considered AMD concentration was low and close to the analytical detection limit. These discrepancies can be likely due to analytical limitations. Considering these previous studies, it is of importance to use an analytical technique able to accurately measure AMD levels that are representative of environmental concentrations, in order to rule on the adsorption behavior of acrylamide on mineral particles.

The objectives of this study were (i) to propose a direct injection, rapid, simple, and sensitive analytical HPLC/MS/MS method for acrylamide analysis relevant to AMD concentrations found in granulate quarries and its application in the context of adsorption experiments and (ii) to study the interaction of acrylamide with clays and sludge from a quarry site by batch adsorption experiments as a function of initial AMD concentration, pH, and time.

Material and methods

Method development and validation for acrylamide analysis

Chemical and reagents

AMD (>99.8 %), AMD- ^{13}C (isotopic purity 98 %), and formic acid (Fluka) were purchased from Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France). HPLC/MS-grade acetonitrile was supplied by Carlo Erba (Val-de-Reuil, France). LC/MS-grade water was obtained from Fisher Scientific (Fisher Scientific SAS, Illkirch, France). Water for dissolving AMD samples was purified (18 M Ω cm $^{-1}$ quality) using a Milli-Q system (Millipore, France). AMD and AMD- ^{13}C stock solutions (1 g/L) were prepared in acetonitrile. Standard solutions for linear calibration of AMD were prepared by diluting the stock solution with Milli-Q water or with CaCl_2 at 10^{-3} mol/L prepared in Milli-Q water and were stored at 4 °C in the dark for a week.

Analytical method

Acrylamide analyses were performed with a Finnigan TSQ Quantum MS (Thermo Instruments) interfaced with a Finnigan Surveyor LC pump plus HPLC. The column used was an Atlantis T3 (water; 5 μm , 2.1 \times 150 mm). The mobile phase A was made of formic acid (0.05 %) in water, and the mobile phase B was made of formic acid (0.05 %) in acetonitrile. The percentage of the mobile phase B was changed as follows: 0 min, 10 %; 4 min, 100 %; 7 min, 100 %; 11 min, 10 %; and 20 min, 10 %. The flow rate was maintained constant at 0.2 mL/min. The column temperature was 15 °C, and the injected volume was 25 μL in full loop mode.

Acrylamide detection was performed using the TSQ Quantum MS in the triple quadrupole mode and positive mode electrospray ionization (ESI $^{+}$). The LC Quan quantitative software version 2.5 was used for data acquisition and analysis. The MS parameters were optimized by infusing a 1000 $\mu\text{g/L}$ standard solution of acrylamide into the mobile phase and manually tuning the parameters. The conditions optimized and used were as follows: ion spray voltage, 3 kV; sheath gas (N_2), 55 arb; auxiliary gas (N_2), 5 arb; capillary temperature, 400 °C; and argon collision gas pressure, 1.5 mTorr. The selected reaction monitoring (SRM) mode, for the base ion peaks of AMD (m/z 72.33 \rightarrow 55) and $^{13}\text{C}_3$ AMD (m/z 75.01 \rightarrow 58), was used. Collision energy was 12 eV for both AMD and $^{13}\text{C}_3$ AMD.

Method validation

Acrylamide samples dissolved in ultra pure water were used for the optimization and the validation of the analytical method. This method has been validated according to the AFNOR NF T90-210 (2009) French guideline for water physicochemical analysis. This standard is used to validate analytical methods in the field of water analysis. Conventionally, the limit of quantification of an analytical method is calculated by ten times analysis of the standard deviation. The "B test" of the NF T90-210 standard presents the advantage of being able to test and validate experimentally a presupposed LOQ, which is a more realistic manner than that based on the standard deviation. Preliminary tests were conducted in order to estimate the LOQ; then, the validation was performed by analyzing five standards at presupposed LOQ, in duplicates at five different days. As fixed by the NF T90-210 standard, LOQ is validated if uncertainty is below 60 %.

The "A test" of the NF T90-210 standard was used for the validation of linearity. This test is based on the comparison of the observed model with the experimental error via statistical test (Fisher) of adequacy. The linearity is validated if the error associated to the model is significantly negligible compared to the experimental error. Therefore, to validate the linearity, five calibration ranges with five concentration levels between 1 and 10 $\mu\text{g/L}$ were analyzed in conditions of repeatability, using the $^{13}\text{C}_3$ AMD as internal standard. The accuracy of the method was then verified with the "D test" of the NF T90-210 standard. This test aids the evaluation of the intermediate precision and the observed bias in comparison to prefixed references. References correspond to the maximum acceptable deviation (MAD) fixed by the laboratory. The validation of the accuracy requires the five times preparation and analysis of three standards at different concentrations in conditions of intermediate precision. Every analysis is repeated two times in condition of repeatability. In our case, the tested concentrations were LOQ, 6 $\mu\text{g/L}$, and 10 $\mu\text{g/L}$. Finally, the uncertainties were calculated according to the French validation

standard AFNOR NF T90-220 (2003), at three levels of concentrations: LOQ, 6 µg/L, and 10 µg/L with the guide of uncertainty measurement (GUM) approach. This approach allows the estimation of total uncertainties considering uncertainties associated to the samples (homogeneity, preparation, etc.) and those resulting to other factors like equipment or calibration. The calculation of the uncertainty at each level was performed by two times analyzing ten different standards corresponding to every tested level.

Matrix effects

The matrix effect is a classical phenomenon which can be very important in liquid chromatography coupled to mass spectrometry because of the ionization process, leading to inhibition or enhancement of compound signal.

To evaluate the matrix effect between ultra pure water media and an electrolytic media, we used the following equation proposed by Idder et al. (2013) $ME(\%) = \left(\frac{A_m - A_w}{A_w} - 1 \right) \times 100$ where A_m corresponds to the peak area in the $CaCl_2$ matrix at a given acrylamide concentration, A_w represents the peak area in $CaCl_2$ matrix without acrylamide, and A_w is the peak area in ultra pure water spiked at the same concentration level as the $CaCl_2$ matrix. Calibration curves and regression coefficients obtained in $CaCl_2$ (10^{-3} mol/L) matrix were compared to those obtained in water. A signal variation (ME) comprised between 20 and -20 % is considered to be of minor importance, meaning that the matrix effect is negligible (Idder et al. 2013).

Acrylamide adsorption experiments onto clays and sludge

Adsorption of acrylamide was investigated as a function of time, pH, and initial acrylamide concentration. Three adsorbents were studied: kaolinite (Sigma-Aldrich), illite (Puy-en-Velay, Haute Loire, France), and a granulate quarry sludge containing kaolinite (58 %) and illite (29 %) as predominant mineral phases (Table 2). The sludge, free of PAM and AMD, was prepared from a crude sample of aggregates obtained from a quarry located in the Region Center (France) which uses anionic polyacrylamide flocculants to clarify the process waters. This sludge was washed with water free of acrylamide and polyacrylamide and sieved to -80 µm. Then, sludge samples were dried at 40 °C for a week and autoclaved in order to remove the microbial activity and to limit the possible biodegradation of acrylamide during the adsorption tests. The crystalline phase of the sludge was previously characterized by XRD measurements (Table 2). In addition to this characterization, zeta potential (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments) of sludge and kaolinite aqueous suspensions (0.5 g/L) was measured at pH values 3, 7, and 9. Prior to adsorption experiments, stability tests have shown that no degradation of acrylamide occurred during the experiments.

Table 2 Qualitative analysis of the mineral fraction, and estimation of the ratio of kaolinite, illite and micas, and smectite/chlorite

	Sludge sample	Kaolinite ^a	Illite ^a
Calcite ($CaCO_3$)			++
Quartz (SiO_2)	+		+
Plagioclase (feldspath sodi-calcique)	+		
Microcline ($KAlSi_3O_8$)	+		
Kaolinite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)		++++	+
Chlorite ($(Fe,Mg,Al)_2(OH)_2(Si,Al)_4O_{10}$)	+		
Illite	+		++++
Magnetite (Fe_3O_4)	+		
Amorphous phase	+++		
Clay fraction (%)			
Kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	58	100	5
Illite or micas	29		70
Interstratified smectite/chlorite	13		
BET-specific surface (m^2/g)	59	18.4	95.1

+ trace, ++ weak, +++ present, ++++ abundant

^a Campredon (2013)

Adsorption as a function of time

To determine the time to reach adsorption equilibrium, adsorption experiments as a function of time were performed. A 10 µg/L acrylamide solution was prepared in $CaCl_2$ solution (10^{-3} mol/L) used as a background electrolyte. Polyethylene tubes (Falcon, 50 mL) were used for all adsorption experiments. For each solid (illite, kaolinite, and sludge), 10 g was put in contact with 50 mL of 10 µg/L acrylamide solution previously prepared, in order to get a 200 g/L solid suspension. The suspensions were mixed for 1, 2, 3, 4, and 6 days, on a rotary shaker, one tube corresponding to one contact time. After 1 to 6 days of contact, suspensions were centrifuged at 4000 rpm (Sigma 3–30 k) and filtered through a 0.2-µm porous membrane (cellulose acetate) (Fisher Scientific, France). The concentration of AMD in the supernatant was measured according to the method described above. The percentage of AMD adsorbed was calculated according to the acrylamide concentration found in the supernatant, as follows:

$$\% \text{ adsorption} = \frac{[Acrylamide_{initial}] - [Acrylamide_{supernatant}]}{[Acrylamide_{initial}]} \times 100$$

with concentrations expressed in micrograms per liter.

Adsorption of AMD on the tube walls and on the filter membrane was previously checked and found to be negligible. Each experiment was performed in triplicates to estimate the experimental error and to compare it to the analytical variation.

Adsorption experiments as a function of pH

The suspensions were prepared accordingly to the previous paragraph. The acrylamide concentration was kept constant for each experimentation point (1000 µg/L), but pH value varied from 2 to 12. pH value was adjusted in each batch using HNO₃ 1 mol/L and NaOH 1 mol/L and checked at the equilibrium time to ensure that pH values did not significantly change. The solid suspensions (25 g/L) were shaken for 1 day at room temperature (20 °C) and atmospheric pressure. After centrifugation, the supernatant was filtered through a 0.2-µm membrane and the AMD concentration was analyzed. The percentage of adsorbed acrylamide was calculated as described in the previous paragraph.

Adsorption experiments as a function of acrylamide concentration

For these experiments, the pH value of each suspension was kept constant and equal to the pH of the solid equilibrated with the background electrolyte. The solid/liquid ratio considered was 200 g/L, and the range of interest for acrylamide concentration was from 10 to 1000 µg/L. A 1-day shaking time was observed at room temperature and atmospheric pressure. Samples were then centrifuged and filtered through a 0.2-µm membrane, and the supernatants were analyzed to quantify AMD concentration.

Adsorption of acrylamide was calculated in microgram per gram as follows: $\frac{[Acrylamide]_{\text{initial}} - [Acrylamide]_{\text{supernatant}}}{\text{Mass} / \text{Volume}}$ with the concentrations expressed in microgram per liter and the mass to volume ratio expressed in grams per liter.

Results and discussion*Method development and validation for acrylamide analysis**Analytical method*

In this study, HPLC/MS/MS, a widespread chromatography technique, was chosen to analyze AMD after sorption experiments. Direct injection was favored instead of pre-concentration steps in order to shorten the analysis time and to lower the analytical cost. Moreover, it was not possible for us to consider pre-concentration step since the total volume of our adsorption experiment samples was low. The transition 72.33→55 was used for the quantification and the pseudo-transition 72.33→72.33 for the confirmation. The ¹³C₃ AMD was used as internal standard. Because of the high polarity associated with acrylamide, a high water percentage (90 %) was used for AMD elution. Acetonitrile showed better

sensitivity and a higher peak and allowed a better signal-to-noise ratio than methanol (Supplementary data). An Atlantis T3 reversed phase C18 column was selected in our study. The retention time of acrylamide was 2.72 min and was comparable to that obtained by Marín et al. (2006), for the same kind of column (reversed phase). Compared to ion exclusion column for which retention time was around 20 min (Cavalli et al. 2004; DeArmond and DiGoregorio 2013), reversed phase C18 column results in a shorter time of analysis. A 25 µL volume was injected in our method in order to limit the matrix effects reported by Marín et al. (2006), when large volumes of complex water were injected. Considering the different matrices investigated in our study and in Marín et al. (2006) and Cavalli et al. (2004) works, the LOQ was of the same order of magnitude. The volume injected in our study was comparable to the volumes injected by DeArmond and DiGoregorio (2013) and Chu and Metcalfe (2007) after pre-concentration of the sample. The LOQ obtained after pre-concentration step was obviously almost one order of magnitude lower than the LOQ reached with our method, but the pre-concentration step is time consuming and involves extraction of AMD from large volumes of samples (200–500 mL) (DeArmond and DiGoregorio 2013) because of the low AMD extraction rate (DeArmond and DiGoregorio 2013).

This analytical method has been optimized to analyze acrylamide samples of sorption experiments with natural solids. The limit of quantification obtained is satisfactory regarding the concentration of acrylamide found in the studied site (1.01 and 5.66 µg/L) (Touzé et al. 2014) and regarding the considered matrix in sorption experiments.

Method validation

The NF T90-210 standard has been used for the validation of the analytical method. This standard helps the validation of analytical protocols for water analysis and provides a guide to evaluate the performance of a quantitative method based on linear standard calibration. Statistical tests are performed to characterize linearity, limit of quantification, and accuracy. The linearity of the method was validated between LOQ and 10 µg/L with a regression coefficient (r^2) of 0.9961 (Fig. 1). For the LOQ validation, five independent solutions at the estimated limit of quantification (1 µg/L) were analyzed in duplicates. The estimated limit of quantification is acceptable if:

$$ZLQ + 2 \times SLQ < LOQ + 0.6 \times LOQ \text{ and}$$

$$ZLQ - 2 \times SLQ > LOQ - 0.6 \times LOQ$$

where ZLQ is the calculated mean concentration, SLQ is the calculated standard deviation, and LOQ is the limit of quantification. The limit of quantification of 1 µg/L was validated.

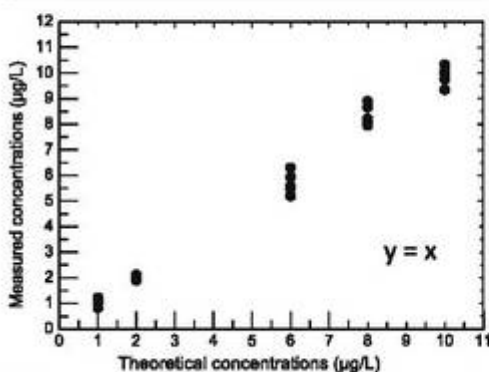


Fig. 1 Representation of measured variables with theoretical quantities

Method accuracy has been determined at three levels of concentrations (LOQ, 6 µg/L, and 10 µg/L) in conditions of repeatability and intermediate precision in water. The MAD was fixed at 40, 25, and 15 % for acrylamide concentrations 1, 6, and 10 µg/L, respectively. The accuracy is validated if

$$ZLQ - 2 \times SLQ > Ref - MAD \text{ and } ZLQ + 2 \times SLQ < Ref + MAD,$$

where ZLQ is the calculated mean concentration, SLQ is the calculated standard deviation, Ref is the theoretical concentration, and MAD is the maximum acceptable deviation. Accuracy was validated for the three tested concentrations.

Uncertainty of the method has been evaluated according to the French validation standard NF T90-220, with the GUM approach. Three levels of concentrations were tested: the LOQ, 6 µg/L, and 10 µg/L. Statistical treatment has been applied to determine uncertainties associated to calibration and to the analyzed samples. Total uncertainties were estimated at 34.2, 22, and 12.4 % for acrylamide standards at 1, 6, and 10 µg/L, respectively.

Matrix effects

The matrix effect can be problematic when LC/MS techniques are used, especially to analyze complex aqueous samples. To correct this effect and possible resulting signal change, two methods are generally used: standard additions or internal calibration. In HPLC/MS/MS, the method with internal calibration is preferred because it allows an automatic correction of the measured signals and concentrations. That is why, in our method, we used the isotopically labeled $^{13}C_3$ AMD as internal standard for AMD analysis. Nevertheless, as the validation of the analytical method of acrylamide has been performed in ultra pure water and the adsorption experiments have been conducted in $CaCl_2$ (10^{-3} mol/L), the effect of the electrolyte matrix on AMD analysis has been evaluated. The equation of Idder et al. (2013) was used in order to evaluate

the percentage of signal variation (suppression or enhancement) between standard solutions prepared in distilled water and standard solutions prepared in the studied electrolyte ($CaCl_2$). First, the effect of the matrix on linearity has been studied. Acrylamide concentrations measured in standards prepared in $CaCl_2$ (10^{-3} mol/L) have been compared to those measured in ultra pure water (Fig. 2) for AMD concentrations between 1 and 10 µg/L. Slopes calculated for the calibration equations in the two matrixes were not significantly different (variance <4.5 %). Linearity was also verified for acrylamide concentrations between 1 and 1000 µg/L for samples prepared in $CaCl_2$ at 10^{-3} mol/L (Fig. 3) with a regression coefficient of 0.9966.

Then, measured areas for known acrylamide concentration in ultra pure water and in $CaCl_2$ matrix have been compared using the formula discussed previously. Matrix effects have been calculated at two levels of concentrations (10 and 100 µg/L). Results showed that matrix presents a minor effect as calculated ME was between 20 and -20 %. These percentages are comparable with those found by Idder et al. (2013) for analysis of pharmaceutical compound in tap water and surface water.

Acrylamide adsorption experiments onto clays and sludge

Adsorption as a function of time

Adsorption of acrylamide was conducted in triplicate on kaolinite, illite, and sludge as a function of time (Fig. 4).

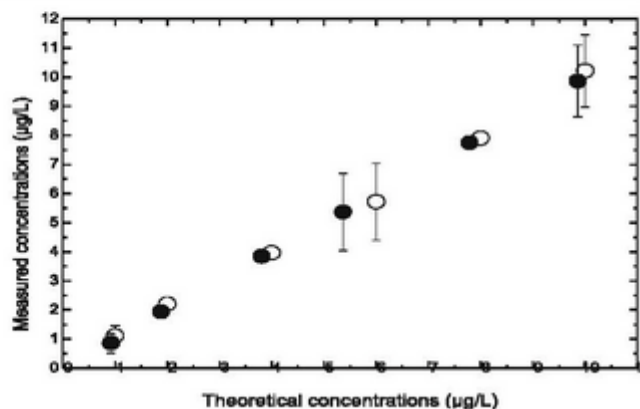
From Fig. 4, no significant change in the percentage of adsorption of acrylamide depending on time is observed whatever the solid. For kaolinite, illite, and sludge, adsorption of acrylamide is weak and of the same order of magnitude. It remains inferior to 12 % whatever the contact time.

The experimental error was estimated as the standard deviation from the triplicate performed for each experimental point. Coherently to what can be found in the literature in the case of adsorption experiments, the experimental error was found to be approx. equal to 10 %. In comparison with the analytical variation determined above (± 1.24 µg/L), the experimental error represents the most significant source of data fluctuation.

According to the EPA, equilibration time is the minimum amount of time needed to establish a rate of change of the solute concentration in solution equal to or less than 5 % per 24-h interval. Considering the weak variation in the percentage of adsorption of acrylamide in the contact time period, we calculated the average value of equilibrium rate. For kaolinite, illite, and sludge, this rate was found to be inferior to 2.5 % per 24-h interval. According to this result, a 24-h contact time was chosen for the next adsorption experiments.

Previous study (Brown et al. 1980) has shown that no degradation of AMD occurred in distilled or sea water after

Fig. 2 Comparison between measured concentrations of acrylamide in water (open circles) and in CaCl_2 (solid circles)



4, 24, and 168 h of contact time. Adsorption of AMD on activated carbon was found to be a rapid process (inferior to 4 h), and no adsorption on kaolinite, montmorillonite, or exchange resins was found during a test period of 168 h (Brown et al. 1980). In our study, no degradation of AMD was found during the test period. On the other hand, biological degradation was considered to be negligible since the sludge was sterilized prior to adsorption experiments, and no AMD degradation was found in the electrolyte. Even if weak, the adsorption of AMD is a quite rapid process, inferior to 24 h which is coherent with results found by Arrowood (2008).

Adsorption as a function of pH

Adsorption of acrylamide on kaolinite and on the sludge was measured as a function of the pH value (Fig. 5a), with a 24-h contact time. The zeta potential at pH values 3, 7, and 9 was measured for kaolinite and sludge (Fig. 5b).

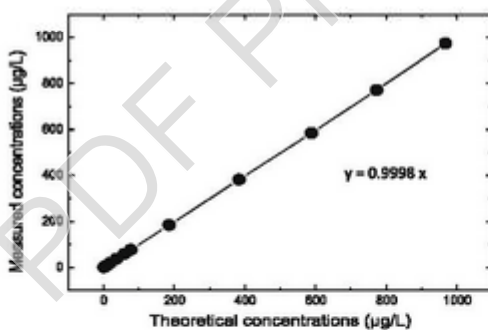


Fig. 3 Representation of measured variables with theoretical quantities for acrylamide standards in CaCl_2 (acrylamide concentrations, 1–1000 μg/L)

Results from Fig. 5a show that adsorption of acrylamide on the sludge sample and kaolinite is not dependent on the pH value. For the sludge and kaolinite, the adsorption rate varies from 10 to 25 % and from 5 to 10 %, respectively. Figure 5b shows the evolution of zeta potential of sludge and kaolinite as a function of pH. At pH values inferior to 7, kaolinite has a positive zeta potential value, meaning that the surface charge of this solid is positive at acidic pH values. For pH values superior to 7, zeta potential value is negative meaning that the surface charge of the solid is negative. The point of zero charge of kaolinite is around 7. The sludge sample has a negative zeta potential value in the whole pH range, and this means that the surface charge of the sludge is negative

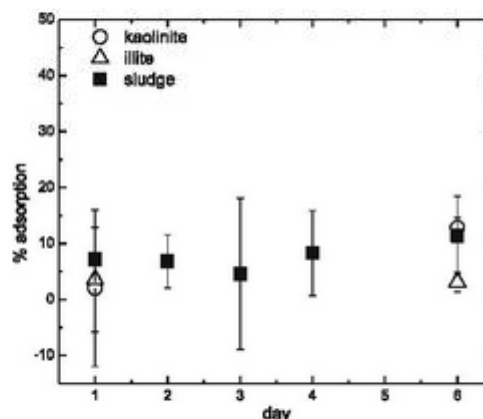


Fig. 4 Percentage of adsorption of acrylamide (10 μg/L) on kaolinite (open circles), illite (open triangles), and sludge (solid squares) as a function of time in CaCl_2 (10^{-3} mol/L) background electrolyte. The vertical bars correspond to the experimental uncertainty

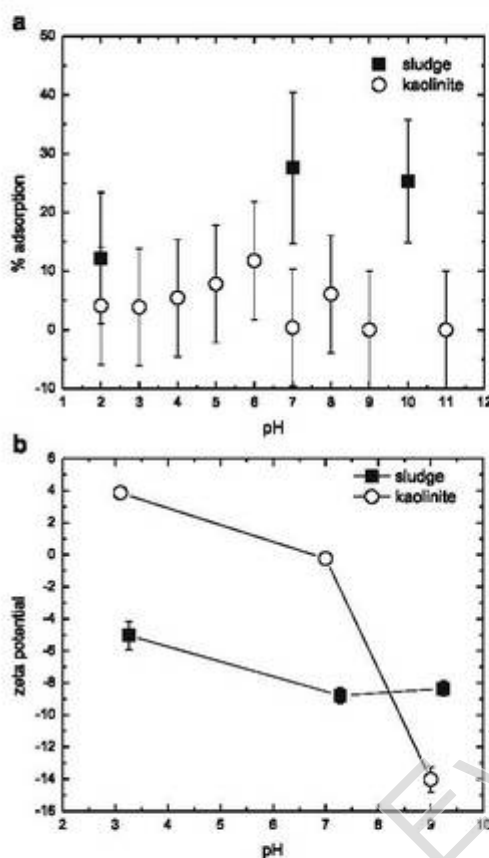


Fig. 5 a Adsorption of 1000 µg/L of acrylamide on 25 g/L of sludge (squares) and kaolinite (empty circles) as a function of pH. b Zeta potential measurement of sludge (solid squares) and kaolinite (open circles) as a function of pH

whatever the pH value. Irrespective of the surface charge of the solids, adsorption of AMD remains constant and very weak. In acrylamide being a neutrally charged molecule, the surface charge of the solid has no effect on its adsorption behavior since the interactions between AMD and the surface are not governed by electrostatic attractions. On the other hand, the Ca^{2+} ions from the background electrolyte are expected to be electrostatically reactive toward the charged surfaces. Adsorption of calcium will be promoted at the surface instead of acrylamide for which no specific attraction occurs toward the surface. Moreover, AMD is a highly hydrophilic molecule with a small size and high polarity. All these chemical properties explain the very weak affinity of this molecule at the surface of charged mineral particles.

Adsorption as a function of initial acrylamide concentration

Adsorption isotherms were obtained at constant pH (6.8 ± 0.6) and a solid to liquid ratio equal to 200 g/L for each solid. The background electrolyte used for adsorption isotherms was CaCl_2 (10^{-3} mol/L), and the initial concentration of AMD was from 10 to 1000 µg/L (Fig. 6).

Adsorption isotherms for kaolinite, illite, and quarry sludge are comparable in the whole range of acrylamide concentrations, with increased amount of adsorbed acrylamide when the initial concentration of acrylamide is increased. Nevertheless, it has to be mentioned that the total amount of adsorbed acrylamide remains inferior to 10 % of the initial concentration, meaning that whatever the initial concentration of acrylamide, interactions with the surface of solids is not significant. This is explained by the absence of electrostatic attractions between the charged surface and the neutral acrylamide, as discussed above.

In a previous work, Arrowood (2008) found that the percentage of AMD adsorption was 22 % when the initial concentration of AMD was 50 µg/L and 1.65 % when the initial concentration of AMD was 5000 µg/L. The experiments carried out by the author at 50 µg/L were very close to the detection limit of the analytical method used. The high percentage of adsorption found at low AMD concentrations could be attributed to the analytical uncertainty that should be high at this concentration level. Our results explain why no accumulation of AMD can occur in sludge samples and confirm the findings of Junqua et al. (2014).

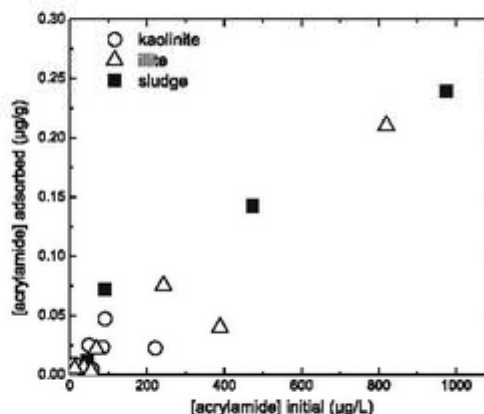


Fig. 6 Adsorption of acrylamide on kaolinite (open circles), illite (open triangles), and sludge (solid squares) as a function of initial acrylamide concentration. Solid to liquid ratio=200 g/L, pH=6.8±0.6

Conclusion

A rapid, simple, and sensitive analytical method was developed in this study for acrylamide analysis in aqueous samples, based on HPLC/MS/MS with direct injection of aqueous samples at ppb levels. The method was first validated for acrylamide samples in ultra pure water and then verified for acrylamide samples in CaCl_2 (10^{-3} mol/L) matrix. The limit of quantification was determined to be equal to 1 $\mu\text{g/L}$, and AMD was eluted from the chromatographic column within 3 min. The calibration was found to be linear in the AMD concentration range from 1 to 1000 $\mu\text{g/L}$. The analytical uncertainties were 34.2 and 12.4 % for AMD concentrations equal to 1 and 10 $\mu\text{g/L}$, respectively. According to the AMD concentrations found in process waters from the studied quarry (1.01 to 5.66 $\mu\text{g/L}$), the proposed analytical method is convenient for AMD quantification. According to the quantification limit of the analytical method and the AMD concentrations found in the studied quarry, AMD initial concentrations were chosen at least equal to 10 $\mu\text{g/L}$ for adsorption experiments. In these conditions, the analytical uncertainty was inferior to 12.4 % and the experimental error was estimated to be approx. 10 %. AMD adsorption was found to be very weak (inferior to 10 %) on kaolinite, illite, and quarry sludge, whatever the initial AMD concentration and pH. Considering the estimated experimental uncertainty (10 %) and the weak adsorption of AMD (<10 %), it clearly appears that AMD adsorption on clays and sludge is negligible. Results from this study show that AMD should be highly mobile in soils and consequently easily spread by groundwater. Nevertheless, the fate of AMD contamination remains dependent on the biodegradation processes in aerobic and anaerobic conditions.

Acknowledgments The authors thank the ANR CES for the financial support of the Aquapoll project and Anne Topolski from BRGM for fruitful discussions about analytical optimizations.

References

- AFNOR NF T90-210 (2009) Water quality—protocol for the estimation of the uncertainty associated to analysis result for physico-chemical analysis method, La Plaine Saint-Denis, pp 1–74
- AFNOR NF T90-220 (2003) Water quality—protocol for the initial method performance assessment in a laboratory La Plaine Saint-Denis, pp 1–43
- Arrowood TJ (2008) Determining the fate and transport of the acrylamide monomer (AMD) in soil and groundwater systems. University of Nevada, Las Vegas
- Backe WJ, Yingling V, Johnson T (2014) The determination of acrylamide in environmental and drinking waters by large-volume injection—hydrophilic-interaction liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1334:72–78
- Brown L, Bancroft KCC, Rhead MM (1980) Laboratory studies on the adsorption of acrylamide monomer by sludge, sediments, clays, peat and synthetic resins. *Water Res* 14:779–781
- Campredon B (2013) Mechanisms and transfer of Arsenic in the confluence of Var and study of a remediation method in drinking water, University Nice Sophia Antipolis, Nice
- Cavalli S, Polesello S, Saccomi G (2004) Determination of acrylamide in drinking water by large-volume direct injection and ion-exclusion chromatography mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1039:155–159
- Chu S, Metcalfe CD (2007) Analysis of acrylamide in water using a coevaporation preparative step and isotope dilution liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Anal Chem* 79: 5093–5096
- CNRS (2008) Classification européenne réglementaire des produits chimiques cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction. National Center of Scientific Research
- Croll B, Arkell G, Hodge R (1979) Residues of acrylamide in water. *Water Res* 8
- DeArmond P, DiGoregorio A (2013) Characterization of liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of acrylamide in complex environmental samples. *Anal Bioanal Chem* 405:4159–4166
- EURACHEM (1998) EURACHEM Guide: The fitness for purpose of analytical methods, LGC (Teddington) Ltd, Teddington, UK
- European Council (1998) Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. In: Union E. Official Journal of the European Communities, Brussels
- European Parliament (1999) Directive 1999/45/EC concerning the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to the classification, packaging and labelling of dangerous preparations. In: Union E. Office Journal of the European Union L200/1, Brussels
- European Union Decision 2002/657/EC (2002), Brussels
- ICH (1996) Q2 (R1) Validation of analytical procedures: methodology. (CPMP/ICH281/95)
- Kider S, Ley L, Mazellier P, Budzinski H (2013) Quantitative on-line preconcentration-liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for the determination of pharmaceutical compounds in water. *Anal Chim Acta* 805:107–115
- Ishizuka M, Fujioke K, Shibamoto T (2008) Analysis of acrylamide in a complex matrix of polyacrylamide solutions treated by heat and ultraviolet light. *J Agric Food Chem* 15:6093–6096
- Juncos G, Spinelli S, Gonzalez C (2014) Occurrence and fate of acrylamide in water-recycling systems and sludge in aggregate industries. *Environ Sci Pollut Res* 1–9
- Marin JM, Pozo OJ, Sancho JV, Pitaroch E, López FJ, Hernández F (2006) Study of different atmospheric-pressure interfaces for LC-MS/MS determination of acrylamide in water at sub-ppb levels. *J Mass Spectrom* 41:1041–1048
- Matuszewski BK, Constanzer ML, Chavez-Eng CM (2003) Strategies for the Assessment of Matrix Effect in Quantitative Bioanalytical Methods Based on HPLC/MS/MS. *Anal Chem* 75:3019–3030
- Smith EA, Praes SL, Oehme FW (1996) Environmental degradation of polyacrylamides. 1. Effects of artificial environmental conditions: temperature, light, and pH. *Ecotoxicol Environ Saf* 35:121–135
- Touzé S, Guerin V, Guezennec A-G, Binet S, Togola A (2014) Dissemination of acrylamide monomer from polyacrylamide-based flocculant use-sand and gravel quarry case study. *Environ Sci Pollut Res* 1–8
- US Department of Health and Human Services (2008) Health consultation-Belvidere sand & gravel site-White Township, Warren County, New Jersey, Atlanta, Georgia, USA
- US EPA (1994) Chemical summary for acrylamide. In: Office of pollution prevention and toxics

Dans ce chapitre, une méthode d'analyse directe (sans préparation préalable des échantillons) de l'AMD en HPLC/MS/MS a été mise au point afin de quantifier des teneurs en AMD dans des matrices aqueuses de l'ordre du microgramme par litre. La méthode d'analyse de l'AMD a été validée à partir d'échantillons d'eau puis appliquée à des surnageants d'expériences d'adsorption, pour lesquels la matrice aqueuse est plus complexe. Des résultats très satisfaisants ont été obtenus pour les échantillons étudiés dans ce travail, cependant il serait intéressant d'appliquer cette méthode à des échantillons environnementaux variés, afin de valider la méthode pour une plus grande variété de matrices.

Les expériences en réacteurs fermés ont montré que l'AMD présente une affinité négligeable pour les particules minérales, suggérant une mobilité importante de l'AMD dans le sol et donc un risque important de contamination des eaux souterraines ou des eaux de surface, lorsque les rejets ne sont pas maîtrisés. Nous avons démontré que la faible interaction de l'AMD avec les phases minérales du sol est liée aux propriétés physico-chimiques de l'AMD : fort caractère hydrophile, polarité élevée, charge électrique neutre et petite taille. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la réactivité de l'AMD vis à vis des particules minérales uniquement, considérant que la phase organique est négligeable. Nous avons fait ce choix afin d'être représentatif des conditions constatées sur le site de granulat étudié. Afin de compléter les conclusions présentées ici, il serait intéressant d'étudier le rôle de la matière organique dissoute et particulaire sur la réactivité de l'AMD.

Le PAM dont est issu l'AMD étudié précédemment présente des propriétés physiques et chimiques incomparables à celles de l'AMD. En effet, le poids moléculaire souvent élevé, la taille et la charge des PAM peuvent expliquer leur forte interaction avec les particules solides. Cette affinité est déterminante pour le devenir et la mobilité des PAM dans le sol et peut nous renseigner sur les risques de dissémination de ces polymères à partir de leur lieu d'utilisation. Bien que des études ont montré que le PAM présente une affinité élevée pour les particules d'un sol ainsi qu'une faible mobilité à partir de son point d'application (Malik & Letey 1991, Malik *et al.* 1991), le comportement environnemental observé pour un type de PAM dans un contexte est difficilement transposable à d'autres contextes. En effet, compte tenu de la grande variété des propriétés physico-chimiques (poids moléculaire, charge électrique, densité de charge) que peuvent présenter les PAM commerciaux selon leur domaine d'application, une étude systématique est nécessaire. Le comportement de PAM anioniques utilisés comme agent floculant pour le traitement des eaux industrielles n'a à ce jour jamais été étudié. Les

industries de granulat consomment des quantités importantes de PAM (900 tonnes/an en France). De récentes études (Acharya *et al.* 2010, Harford *et al.* 2011) ont démontré que les PAM anioniques présentent des effets toxiques pour les organismes environnementaux. Dans ce contexte, le devenir de ces polymères doit être davantage exploré. Pour cela, nous avons étudié les interactions entre un PAM anionique commercial utilisé dans l'industrie de granulat et des particules solides représentatives de celles présentes sur le site de granulat d'intérêt.

PDF Pro Evaluation

PDF Pro Evaluation

PDF Pro Evaluation

*Chapitre III : Etude de l'adsorption du
polyacrylamide sur des particules minérales*

Les flocculants utilisés pour le traitement des eaux industrielles sont généralement composés de polyacrylamides faiblement anioniques (densité de charge $< 40\%$) et de très haut poids moléculaires. Les PAM anioniques se sont avérés récemment néfastes pour certains organismes vivants. La présence des PAM dans la colonne d'eau peut être problématique d'une part pour les organismes vivants et d'autre part peut être à l'origine de la propagation de ces polymères avec les flux d'eaux. La distribution du PAM entre la phase solide et la phase liquide d'un milieu dépend des interactions entre le PAM et les particules solides. Pour le cas des industries de granulat, le devenir des PAM dépend de leur affinité vis-à-vis des particules de boue et des phases argileuses utilisées pour étanchéifier les lagunes de décantation. Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés à la compréhension des mécanismes régissant les interactions entre un PAM anionique utilisé dans une industrie de granulats et (i) deux phases argileuses (illite et kaolinite) et (ii) la boue provenant du site d'extraction de granulats.

Dans la littérature, plusieurs études rapportent que l'adsorption des PAM anioniques est fortement dépendante des propriétés physico-chimiques du milieu, notamment le pH, la force ionique et la composition de la matrice aqueuse (Ben-Hur *et al.* 1992, Deng *et al.* 2006, Lu *et al.* 2002). En effet, le pH et la force ionique conditionnent les charges de surface des solides minéraux et la charge totale du PAM et par conséquent leurs interactions électrostatiques. Dans ce chapitre une étude électrocinétique a été menée afin d'évaluer l'effet de la force ionique et du pH du milieu sur l'adsorption du PAM anionique. L'influence des ions calcium de l'électrolyte vis à vis de l'adsorption du PAM à la surface des solides a été évaluée. Enfin, l'AMD résiduel a été mesuré dans les surnageants des expériences d'adsorption du PAM.

PDF Pro Evaluation

1- Résumé de l'article 2: Interactions of anionic polyacrylamide flocculants used in aggregate quarries with mineral particles: electrokinetic properties of polyacrylamide and mineral under varying pH and ionic strength - effect on adsorption

Les interactions entre un PAM anionique et (i) la boue d'un site de granulat et (ii) deux argiles (kaolinite et illite) prédominantes dans la phase minérale de la boue, ont été étudiées en réacteurs fermés. Les tests d'adsorption ont été conduits en fonction (i) des ratios liquide/solide, (ii) du temps de contact entre le PAM et le solide, (iii) des concentrations en PAM, (iv) du pH et (v) de la force ionique. L'électrolyte utilisé dans l'ensemble des expériences est le CaCl_2 . La cinétique d'adsorption du PAM est rapide et correspond à une cinétique de pseudo-second ordre, caractéristique d'une adsorption de type chimique du PAM sur les surfaces solides. Les isothermes d'adsorption obtenues à pH constant en fonction de la concentration initiale en PAM sont bien corrélées avec les modèles de Langmuir et de Freundlich. L'augmentation de la force ionique du milieu expérimental a induit l'augmentation de l'adsorption du PAM anionique aux surfaces minérales à cause de la fixation des cations Ca^{2+} sur les sites négativement chargés du PAM, provoquant la réduction des répulsions électrostatiques entre le PAM anionique et les surfaces minérales chargées négativement. Contrairement à la force ionique, l'effet du pH sur l'adsorption du PAM est négligeable. Dans un milieu électrolytique, l'effet du pH sur la protonation/déprotonation des groupements carboxyliques du PAM est « masqué » par la fixation des Ca^{2+} au niveau de ces groupements.

1-1- Matériel et méthodes

Les tests d'adsorption ont été réalisés selon le protocole de (US EPA 1992), en fonction des ratios liquide/solide, du temps, de la concentration initiale en PAM, du pH et de la force ionique. Enfin, des tests de désorption ont été également effectués avec différentes concentrations en PAM afin de déterminer la réversibilité de l'adsorption. Des mesures de potentiel zêta des solides adsorbants et du PAM ont été réalisées à différentes forces ioniques. En outre, le potentiel zêta du PAM a été mesuré en fonction du pH dans un milieu électrolytique (CaCl_2 10^{-2} mol/L) et dans de l'eau ultra pure. Les modèles cinétiques d'adsorption de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ont été utilisés pour déterminer

les paramètres cinétiques d'adsorption et identifier les mécanismes d'adsorption. Les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été utilisés pour décrire l'adsorption du PAM aux surfaces solides testées.

1-2- Résultats et conclusion

Les tests cinétiques ont montré une cinétique rapide d'adsorption du PAM sur la kaolinite, l'illite et la boue (<10 heures). Les données expérimentales ont montré une bonne corrélation avec le modèle cinétique de pseudo-second ordre témoignant d'un mécanisme de type adsorption chimique du PAM à la surface des solides. L'isotherme de Langmuir a montré une meilleure corrélation des données expérimentales par rapport à l'isotherme de Freundlich, suggérant une adsorption du PAM limitée par la saturation des sites d'adsorption, de nombre fini, aux surfaces solides. Les tests de réversibilité d'adsorption ont montré qu'une proportion peu significative de PAM (<3%) est désorbée de la surface des solides. Ceci indique que le PAM est adsorbé de façon quasi irréversible à la surface des solides.

Les tests d'adsorption en fonction de la force ionique ont montré que la quantité de PAM adsorbée augmente lorsque la concentration en CaCl_2 augmente, et que les potentiels zêtas des surfaces des solides et du PAM augmentent. Les mesures des teneurs des cations Ca^{2+} dans les surnageants d'adsorptions, les suspensions de solides et les solutions de PAM ont révélé la fixation de ces cations de façon significative aux sites négativement chargés du PAM. L'adsorption des Ca^{2+} sur les surfaces solides n'a pas été mise en évidence probablement à cause des concentrations trop importantes de CaCl_2 (10^{-3} mol/L - $5 \cdot 10^{-1}$ mol/L) utilisées. La fixation des cations Ca^{2+} principalement sur les sites négatifs du PAM anionique induit la réduction des répulsions électrostatiques entre le PAM et les surfaces solides négatives aboutissant à une augmentation de l'adsorption du PAM au niveau de ces surfaces.

L'adsorption du PAM sur les phases solides est indépendante du pH. En milieu CaCl_2 à 10^{-2} mol/L le potentiel zêta du PAM n'est pas affecté par les différents pH testés, alors qu'en milieu eau ultra pure, le potentiel zêta du PAM est de plus en plus négatif au fur et à mesure que le pH augmente. Les cations Ca^{2+} se fixent sur les sites négativement chargés du PAM et masquent la réaction de protonation/déprotonation du PAM observée en milieu eau ultra pure lorsque le pH varie. La charge globale du PAM demeure constante et son adsorption aux surfaces solides reste inchangée.

2- Article 2: Interactions of anionic polyacrylamide flocculants used in aggregate quarries with mineral particles: electrokinetic properties of polyacrylamide and mineral under varying pH and ionic strength - effect on adsorption

Under submission in Environmental Science and Pollution Research

Introduction

Polyacrylamide (PAM) based flocculants are widely used in industrial field (mineral industry, waste chemical industry, municipal sewage treatment, food processing industry, etc) to improve and accelerate solid/liquid separation in water containing suspended particles. In granulate industry, anionic PAM are used to enhance recycling of water process and decrease sludge volumes. Generated sludge is then discharged and stocked in open systems settling ponds, leading to exchanges with the near aquatic environment (water percolation toward soils and aquifers, water seepages in natural streams or rivers, etc.). Previous studies have reported that toxicity of PAM towards higher organisms was low to negligible (King & Noss 1989, Seybold 1994, Smith Eldon & Oehme Frederick 1991) but recently, it has been demonstrated that PAM was toxic towards aquatic organisms like Daphnia, Hydras and Cladocerans (Acharya *et al.* 2010, Harford *et al.* 2011). Considering these recent finding, more attention should be paid concerning the fate and impact of PAM left in the settling lagoons. The fate of PAM and the risk of its spreading depend on its interaction with the solid phases which are in contact with this polymer. In fact, the affinity of PAM toward solid particles would determine its transport and mobility from its point of application and storage. A low mobility of PAM in coarse-loamy soil has been reported because of the irreversible adsorption of PAM to soil particles (Malik *et al.* 1991). Adsorption of high molecular weight polyacrylamides on soil particles is a complex phenomenon which is determined by a number of factors such as (i) the clay and silt fraction in soils that enhance PAM adsorption (Lu *et al.* 2002), (ii) the charge of both the macromolecule and the surface of clay particles that rules adsorption capacity of clays (Deng *et al.* 2006), (iii) the specific surface area of the solids that is correlated to PAM adsorption efficiency (Deng *et al.* 2006). That's why, the mobility and behavior of PAM found in one context with specific conditions (type of solid particles, type

of PAM) cannot be systematically transposed to another context with different characteristics. In the context of aggregate quarries, the PAM would be in contact with sludge particles and clay phases used to seal the settling lagoons. So, it is of importance to investigate the interactions of PAM with these solid particles in order to evaluate the risks related to the intensive use of these flocculants. The physico-chemical properties of the studied site, especially pH and ionic strength should be taken into account. In fact, pH value and ionic strength are parameters influencing the charge of both PAM and solid surface, and as a consequence they modify the electrostatic interactions between the polymer and solid surfaces. Adsorption of anionic PAM on mineral particles is correlated to the pH value (Lecourtier *et al.* 1990). At basic pH, the adsorption of PAM is reduced because of the increasing number of dissociated carboxyl groups in PAM as well as from changes in sign and value of surface charge of solids (Deng *et al.* 2006, Wisniewska *et al.* 2014b) resulting on important electrostatic repulsions between PAM and solids. Inversely, the increase of ionic strength in the experimental medium enhances PAM adsorption on mineral solids because of the reduction of electrostatic repulsions (Chiappa *et al.* 1999, Lecourtier *et al.* 1990, Lu *et al.* 2002). Indeed, the cations coming from dissolved salts are thought to bind to the negative sites of solid surfaces and negative groups of anionic PAM resulting on reduced electrostatic repulsions. Moreover, divalent cations are assumed to be involved in cationic bridges between the negative sites of solid surfaces and PAM. These explanations proposed for the correlation between PAM adsorption on one hand and pH and ionic strength effect on solid and PAM charges on the other hand have been proposed by various studies (Chiappa *et al.* 1999, Lecourtier *et al.* 1990, Lu *et al.* 2002) but need to be supported by experimental study.

In this research, we studied the fate of anionic polyacrylamide flocculants used in aggregate quarry by batch adsorption experiments. Tests were conducted using a sludge sample from a quarry and two clays (kaolinite and illite) predominantly present in the mineral fraction of the sludge. The effects of pH and dissolved salt concentration were investigated. Zeta potentials of sludge, kaolinite, illite and PAM for these different experimental conditions were measured to evidence their consequences on charge properties of both solids and PAM, and on adsorption capacities. The possible cationic bridge between cations from the electrolyte and PAM was also investigated.

Material and methods

1- Materials

Granulates were collected in a quarry located in the Region Centre (France) where anionic PAM is used to clarify process waters. The sludge sample was prepared in the laboratory by granulates washing with tap water and sieving to $-80\ \mu\text{m}$, accordingly to the protocol used by the quarry operators. Sludge was then dried at 40°C during one week and autoclaved to avoid microbial activity during adsorption tests. Characterization of the sludge sample was performed in BRGM (France) (Table 1). The clay fraction of the sludge is composed of kaolinite, illite and smectite. Kaolinite and illite were used for the adsorption tests in addition to sludge samples. The illite used was a natural material with traces of calcite, kaolinite and quartz. The kaolinite was purified clay (impurities $< 1\%$) purchased from Sigma Aldrich (France). The BET specific surfaces of illite and kaolinite were $95.1\ \text{m}^2/\text{g}$ and $18.1\ \text{m}^2/\text{g}$ respectively (Campredon 2013).

A commercial anionic polyacrylamide (FLOPAM AH 912 SH, from SNF Floerger) with high molecular weight ($10.10^6\ \text{Da}$), very low charge density (2%) was investigated. This anionic PAM is the one used as flocculant in the aggregate quarry from Region Centre (France). Ultra pure water ($18\ \text{M}\Omega\ \text{cm}^{-1}$ quality) provided by a milliQ system (Millipore, France) was used throughout the experiments.

2- Adsorption experiments

Adsorption experiments of polyacrylamide were performed according to the protocol of (US EPA 1992). This protocol based on batch adsorption tests allows assessment of soil components capacity to remove chemicals from solution and to understand the related physico-chemical interactions. Influence of liquid/solid ratios, time and PAM concentrations, pH and ionic strength (IS) was studied.

2-1- Adsorption as a function of liquid solid ratio

In order to determine the capacity of retention of PAM by the tested solids, several liquid solid ratios (4, 10, 50, 100, 150, and 200 L/kg) were tested. For this, solid masses ranging from 0.1 g to 5 g were weighted in polyethylene tubes (Falcon, 50 ml). One tube corresponds

Table 1 Mineral (+: trace; ++: weak; +++ present; ++++: abundant) and chemical composition and physico-chemical properties of the sludge

	Sludge sample
Mineral fraction	
Calcite (CaCO_3)	
Quartz (SiO_2)	+
Plagioclase (feldspath sodi-calcique)	+
Microcline (KAlSi_3O_8)	+
Kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)	
Chlorite ($\text{Fe,Mg,Al})_6[(\text{OH})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}]$	+
Illite	+
Maghemite (Fe_2O_3)	+
Amorphous phase	+++
Clay fraction (%)	
Kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	58
Illite or micas	29
Interlamine smectite/chlorite	13
Chemical composition (%)	
Al_2O_3	19.45
SiO_2	40.06
CaO	2.19
Fe_2O_3	28.51
K_2O	0.89
MgO	0.26
Na_2O	1.90
LoI	3.62

BET Specific surface (m²/g)	
	59
Size distribution	
D _{mean} (μm)	43
D _{max} (μm)	331-365
Pore volume (cm³/g)	
	0.103
Content of organic matter	
	< 5 mg/L

LOI: Loss of ignition

to one ratio. Then 200 mg/L PAM solution previously prepared in CaCl₂ solution (10⁻² mol/L) used as background electrolyte was added in each tube to obtain the tested ratios. pH of the suspensions were fixed at neutral value (6.5-7) by adding solutions of HNO₃ (1 mol/L) (1 mol/L; 10⁻¹ mol/L) or NaOH (1 mol/L; 10⁻¹ mol/L). The suspensions were mixed for 24 hours, at room temperature (25°C), on a rotary shaker. After one day of contact, suspensions were centrifuged at 4000 rpm (Sigma 3-30k) and filtered through a 0.45 μm porous membrane (Cellulose acetate) (Fisher Scientific, France). The concentration of PAM in the supernatant was measured according to the N-bromination method inspired from the work of (Scoggins & Miller 1975). PAM concentration was measured by visible spectroscopy at 610 nm, after calibration with series of standards. The percentage of adsorbed PAM was calculated according to the formula below:

$$\%adsorption = \frac{[PAM_{initial}] - [PAM_{supernatant}]}{[PAM_{initial}]} \times 100$$

2-2- Adsorption as a function of time

Adsorption kinetic was performed in order to determine the time to reach equilibrium. The suspensions were prepared according to the previous paragraph. The weighted mass of the solids (0.1 g of kaolinite or illite, and 0.2 g of sludge) were put in contact with 20 ml of 200 mg/L PAM solution in CaCl₂ (10⁻² mol/L) medium. The solid suspensions were shaken for different times (from 10 min to 3 days). One tube corresponds to one stirring time. After

centrifugation, the supernatant was filtered and analyzed and the percentage of adsorption was calculated as described in the previous paragraph.

2-3- Adsorption as a function of initial concentration and desorption

These experiments were carried out at neutral pH and room temperature (20°C). The liquid/ solid ratios were 200 for kaolinite and illite, and 100 for sludge. The initial concentrations of PAM were between 50 mg/L and 300 mg/L. The suspensions were shaken for one day, then centrifuged and filtered through a 0.45 µm membrane. The remaining concentrations of PAM in the supernatants were analyzed as described previously.

The quantities of adsorbed PAM (mg/g) were calculated as follows:

$$Q = \frac{[PAM_{initial}] - [PAM_{supernatant}]}{mass / volume}$$

Desorption experiments were conducted for the three solids (kaolinite, illite, sludge) immediately following the completion of the adsorption experiments performed with 200 mg/L of PAM and for 24 hours. Supernatant was removed and immediately replaced by the same volume of background solution (CaCl₂, 10⁻² mol/L). Tubes were resealed and shaken for variable durations from 2 to 10 days. Then, tubes were centrifuged and filtered, and the amount of PAM in the supernatant was determined as for adsorption experiments. The percentage of desorbed PAM was calculated with the formula below:

$$\%desorption = \frac{[PAM_{supernatant}]}{[PAM_{adsorbed}]} \times 100$$

3- Effect of pH

Effect of pH was investigated for pH values between 4 and 11. The liquid/solid ratios were 200 for kaolinite and illite, and 100 for the sludge. The concentration of PAM was kept constant for each experimentation point (200 mg/L). pH of the suspensions were adjusted in each batch using solutions of HNO₃ (1 mol/L; 10⁻¹ mol/L) and NaOH (1 mol/L; 10⁻¹ mol/L). After one-day shaking, the samples were centrifuged and filtered and the concentrations of PAM in the supernatants were measured.

4- Effect of ionic strength

Effect of ionic strength (IS) was studied at four IS: 10^{-3} mol/L, 10^{-2} mol/L, 10^{-1} mol/L, 5.10^{-1} mol/L, with CaCl_2 used as background electrolyte. These experiments were performed at PAM concentration of 200 mg/L, neutral pH and a shaking time of 24 hours. The liquid/solid ratios were those used in the previous paragraph.

5- Zeta potential measurements

Zeta potentials of solid/water suspensions (0.5 g/L) and a PAM solution (200 mg/L) were measured using Zetasizer nano ZS (Malvern Instruments) at different ionic strength (10^{-2} mol, 10^{-1} mol/L, 5.10^{-1} mol/L). Moreover the zeta potential of a PAM solution was determined as a function of pH in electrolytic medium (CaCl_2 10^{-2} mol/L) and ultra pure water.

Zeta potentials of mixture of solid suspensions and PAM were not measured because of the rapid decantation of the system, giving non-relevant data.

6- Adsorption kinetic models

Kinetic models allow the estimation of sorption rates but also lead to suitable expressions of possible reaction mechanisms. The Lagergren empirical equation was proposed at the end of 19th century to describe the kinetics of solute sorption at the solid/solution interfaces. This equation has been the most widely used kinetic equation until now. This equation, also called the pseudo-first order kinetic equation, is associated to the model of one-site occupancy with adsorption kinetics governed by the rate of surface reaction. The main drawback of this model is its applicability only over the initial 20 to 30 minutes of the sorption process (Ho & McKay 1998). The generalization of this equation for the two-sites-occupancy adsorption generated the pseudo-second order kinetic equation. This last equation is based on the sorption capacity on the solid phase and contrary to other models, presents the advantage to predict the behavior over the whole range of studies supporting a pseudo-second order equation and is an agreement with chemisorption being the rate controlling step.

In order to determine the mechanism of PAM adsorption, the linear forms of the pseudo-first-order and the pseudo-second-order models were tested on the experimental data.

6-1- Pseudo-first-order model

The kinetic model of pseudo-first order is presented as follow (Gürses *et al.* 2006, Önal *et al.* 2007):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

where q_e and q_t are respectively the quantities of adsorbed PAM (mg/g) at the equilibrium and at time t and k_1 is the rate constant (min^{-1}). After applying the boundary condition, $t = 0$ and $q_t = 0$ to $t = t$ and $q_e = q_t$, we obtain this linear form:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

k_1 is calculated from the linear presentation of $\log(q_e - q_t)$ as a function of t .

6-2- Pseudo-second-order

The pseudo-second-order model was also used to model the experimental data. This model is based on the following equation:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

Where k_2 is the rate constant of pseudo-second-order sorption (g/mg min). When applying boundary conditions $t = 0$ and $q_t = 0$ to $t = t$ and $q_e = q_t$ and some adjustment, we obtain the linear form presented below:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \text{ with } h = k_2 q_e^2.$$

The presentation of t/q_t against t should give a linear relationship from which the constants h , q_e and k_2 can be calculated.

7- Adsorption isotherm models

In order to establish the relationship between the adsorption amount of PAM and corresponding equilibrium concentration, and according to the (US EPA 1992) protocol, Freundlich and Langmuir isotherm equations have been used. The Freundlich model is an empirical model which is not based on theoretical basis for the adsorption of pollutants in soils. Nevertheless, it is widely used because it allows a correct mathematical description of the adsorption of organic pollutants in soil systems (Green & Karickhoff 1990), since the Freundlich model suits to adsorption modeling on heterogeneous surfaces which adsorption

sites are not all equivalent energetically. The Langmuir model is a simple model based on adsorption of molecules on a monolayer into homogenous surface. The adsorption energy of all sites is uniform and no interaction occurs between adsorbed species. Unlike Freundlich isotherm, the Langmuir isotherm contains a plateau corresponding to the maximum of adsorption and supposes a finite number of adsorption sites. Equations corresponding to these models are presented below where q is the amount of adsorbed PAM at the equilibrium (mg/g) and C (mg/L) is remaining concentration of PAM at the equilibrium.

Freundlich isotherm

$$q = KC^{1/n}$$

where K and n can be calculated from the logarithmic form:

$$\log q = \log K_f + 1/n \log C$$

K_f and n are empirical constants. K_f is an indicator of the adsorption capacity of a solid and represents the pollutant content in the adsorbent at equilibrium for a unit concentration. n is an index of the affinity of the adsorbate to the adsorbent.

Langmuir isotherm

$$q = \frac{K_L MC}{1 + K_L C}$$

The constants of Langmuir K_L and M are calculated from the linearized expression:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{K_L M} + \frac{C}{M}$$

K_L is the adsorption equilibrium constant and M is the maximum adsorption capacity (mg/g)

Results and discussion

1- Adsorption of polyacrylamide as a function of liquid/solid ratio

This test was performed to determine the suitable ratio that allows to measure significant differences of adsorbed quantities when conditions change (time, PAM concentration, etc). Liquid/solid ratios between 4 and 200 L/kg were used in adsorption experiments of PAM on kaolinite, illite and sludge. These experiments were conducted at neutral pH and ionic strength equal to 10^{-2} mol/L (CaCl_2), which are representatives of the conditions encountered in the studied site. Figure 1 shows that an increase in sorbent dosage leads to an increase in the percentages of adsorption for the three tested solids. For kaolinite, illite and sludge, for liquid/solid ratios inferior to 10 L/kg, adsorption of PAM reaches 100%. Liquid solid ratios equal to 200 L/Kg for kaolinite and illite, and to 100 for sludge, were chosen for the further experiments. At these ratios, PAM adsorption reached approx. 40% and corresponds to the optimal experimental conditions as suggested in the (US EPA 1992) protocol.

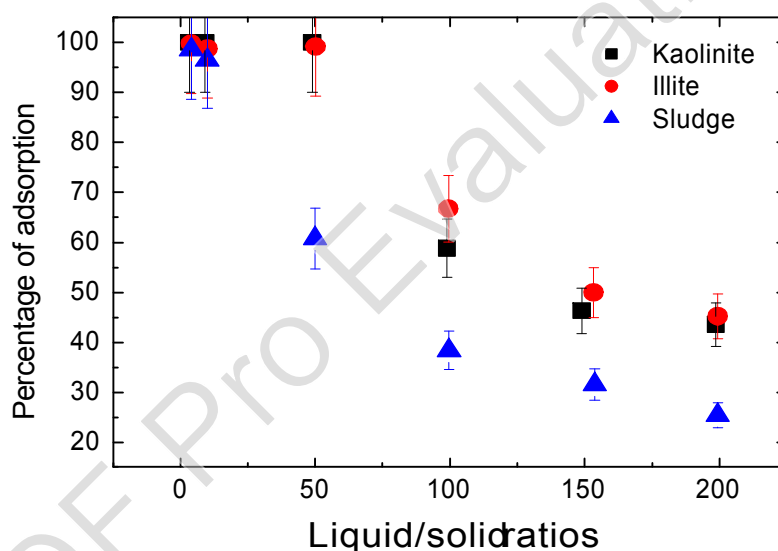


Figure 1: Adsorption of PAM on kaolinite, illite and sludge as a function of liquid/solid ratio

2- Kinetics of polyacrylamide adsorption

Adsorption kinetic tests of PAM on kaolinite, illite and sludge were conducted with PAM concentration equal to 200 mg/L and neutral pH. Results showed that the amount of adsorbed PAM onto solid surfaces increased as a function of time (figure 2). The kinetics of PAM adsorption by the three tested solids (kaolinite, illite and sludge) consisted of two phases: an initial rapid phase where the amount of adsorbed PAM increased rapidly and significantly,

and a slower second phase in which the total amount of adsorbed PAM was relatively small. The equilibrium was rapidly reached whatever the solid. This rapid kinetic of PAM adsorption on soil materials was also stated in previous adsorption studies (Lecourtier *et al.* 1990, Malik *et al.* 1991), and was shown to be dependent on PAM dosage (Taylor *et al.* 2002). In the present study, a high PAM dosage was used (40 mg PAM/g of solid), the kinetic of adsorption was rapid and the equilibrium was reached within 10 hours. Because of the large amount of PAM in solution, the polymer is expected to be incorporated into the growing flocs, providing strong flocs through polymer bridges with the occupation of a large number of adsorption sites from the first stage of the flocculation process (Taylor *et al.* 2002).

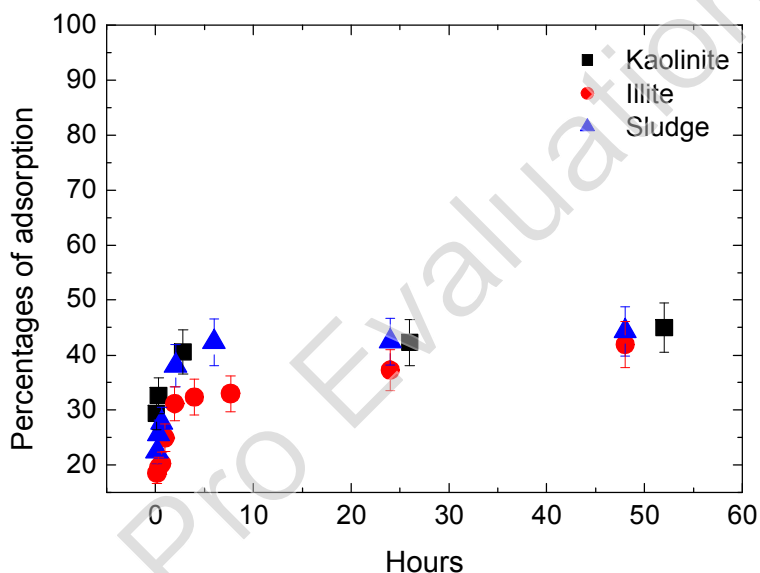


Figure 2: Adsorption of PAM on kaolinite, illite and sludge as a function of time

In this work, the constants of PAM adsorption kinetics were fitted with two kinetic models: the pseudo-first-order and the pseudo-second order models. The calculated constants of these models are shown in table 3. All of R^2 values of the adsorption process on the three tested solids by pseudo-second-order model are higher than 0.99. These results suggest that PAM adsorption process is predominantly a pseudo-second-order mechanism, based on the assumption that the rate limiting step may be chemical sorption involving valency forces through sharing or exchange of electrons between sorbent and sorbate (Ho & McKay 1999). This is in good agreement with a chemisorption mechanism of PAM onto the 3 tested solids. (Yi *et al.* 2011) tested four adsorption kinetic models for the adsorption of anionic PAM onto

PVDF ultrafiltration membranes. The authors reported that the pseudo-first-order model allowed the best fit of the experimental data suggesting that the mechanism of adsorption was a combined chemical and physical process. The experiments conducted by (Yi *et al.* 2011) were in distilled water medium, while in the present study, CaCl_2 (10^{-2} mol/L) was used as background electrolyte. The presence of calcium cations from the electrolyte may enhance chemical adsorption involving cationic bridges (Chiappa *et al.* 1999, Theng 1982) and could explain, in addition to the adsorbent phases difference, the difference between our results and the results of (Yi *et al.* 2011). On the other hand, according to (Ho & McKay 1998), the pseudo-first-order model is generally applicable over the initial 20 to 30 minutes of the sorption process. After this period, the experimental data can considerably deviate from the theoretical data (Ho & McKay 1999). In our work, the kinetics experiments duration was from 10 min to 3 days, this can explain the insufficient correlation of the pseudo-first-order model with our data.

Table 2: Kinetic parameters for the adsorption of PAM on kaolinite, illite and sludge

	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model			
	K_1	q_e	R^2	h	q_e	K_2	R^2
Kaolinite	0.295	5.22	0.617	49.75	15.89	0.197	0.9997
Illite	0.064	7.9	0.766	20.08	18.83	0.057	0.9968
Sludge	0.818	1.9	0.382	31.95	8.78	0.414	0.999

3- Adsorption/desorption isotherms

Adsorption of anionic PAM was tested as a function of PAM concentrations. Results showed that an increase at the initial PAM concentration led to an increase in the adsorption capacity. Indeed, when the initial concentration of PAM increased from 50 mg/L to 300 mg/L, the amounts of adsorbed PAM increased from 8.9 mg/g to 17.3 mg/g for kaolinite, 9.4 mg/g to 24.6 mg/g for illite and 4 mg/g to 11 mg/g for sludge samples.

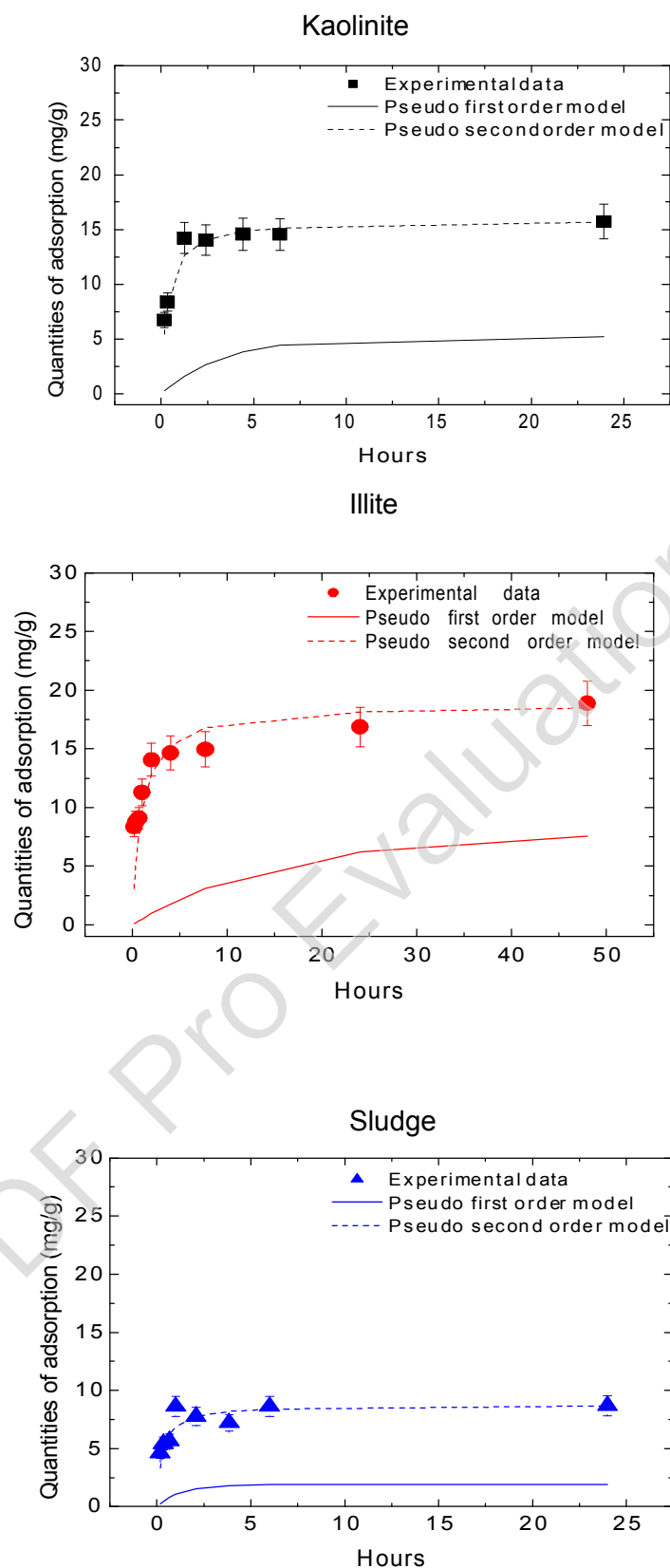


Figure 3: Kinetics of PAM adsorption on kaolinite, illite and sludge

The calculated parameters for Langmuir and Freundlich models and the correlation coefficients (R^2) are presented in table 4. Adsorption isotherms presented a good fit with both Langmuir and Freundlich models (R^2 : 0.92- 0.97) for the three tested solids except for the sludge which showed a slightly lower value of R^2 (0.84) for the Freundlich isotherm. Nevertheless, when comparing the correlation coefficients for the two models for each solid, it appears that the values obtained with the Langmuir model were higher than those obtained for the Freundlich model. This suggests that PAM adsorption is limited by the saturation of the adsorption sites at solid surfaces. The calculated values of K_L (0.025 - 0.04) for the Langmuir isotherm were between 0 and 1, and the values of the Freundlich constant $1/n$ (0.19 - 0.3022) were less than 1, indicating a favorable process. In previous studies, Langmuir model or both Freundlich and Langmuir models have well fitted the adsorption of anionic PAM on clays (kaolinite, illite and smectite) (Deng *et al.* 2006, Inyang & Bae 2005).

According to the adsorption isotherms, the adsorption capacities of the tested solids were in this order: illite > kaolinite > sludge. Furthermore, the same order was found with the maximum adsorption amount (M) calculated with the Langmuir equation, where the illite presented the highest value (29.41 mg/g) followed by the kaolinite (17.73 mg/g) and finally the sludge (13.23 mg/g). As shown in table 1, the illite presents the highest BET specific surface (95.1 m²/g). This can explain its high adsorption capacity.

The adsorption capacities of kaolinite and sludge are not correlated to the specific surfaces measured for these solids since the sludge presenting higher specific surface than kaolinite, showed lower adsorption capacity. The measured maximum diameters (331 - 365 μ m) and mean diameter (43 μ m) (table 1) indicate that the sludge consists of coarse particles. However, the BET specific surface of the sludge is 59 m²/g and represents a high value compared to its size distribution. Considering the total pore volume (0.103 cm³/g) and the pore volume distribution, it appears that sludge composition consists mainly of mesoporous particles, this explains its relatively high specific surface. Because of its high molecular weight, PAM polymer cannot enter into the pore of aggregates (Malik & Letey 1991, Mamedov *et al.* 2007). The adsorption is limited to the external surface and is higher on fine particles than on larger particles (Graveling *et al.* 1997, Lu *et al.* 2002, Malik & Letey 1991). The lower adsorption capacity of sludge compared to kaolinite is due to its lower external surface.

Considering the fraction content of kaolinite and illite in the clay fraction of sludge and the adsorption amounts of PAM obtained for kaolinite, illite and sludge, it appears that these two clays are probably the main phases involved in the adsorption of PAM to sludge. Moreover, the high affinity of PAM to sludge and clay particles suggest a low mobility of PAM.

Table 3: Calculated constants of Langmuir and Freundlich isotherms for PAM adsorption on kaolinite, illite and sludge

Sample	Langmuir model			Freundlich model		
	M	K_L	R^2	K_f	1/n	R^2
Kaolinite	17.73	0.04	0.973	5.64	0.19	0.9408
Illite	29.41	0.033	0.9546	3.96	0.366	0.9223
Sludge	13.23	0.025	0.9237	2.187	0.3022	0.8714

The unit of K_f is $(\text{mg g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})$, K_L is (L mg^{-1}) and M is (mg g^{-1}) .

Desorption of PAM after adsorption on kaolinite, illite and sludge was measured as a function of time. After 10 days, very little amounts of PAM were desorbed from kaolinite, illite and sludge, and calculated desorption percentages did not exceed 3% (data not shown). This low PAM desorption from kaolinite, illite and sludge is in agreement with previous studies (Deng *et al.* 2006, Nadler *et al.* 1992) and confirm that PAM adsorption implies multi-segment interactions, so there is a small probability that all train segments are simultaneously detached from the surface (Theng 1982).

4- Effect of ionic strength

The adsorption of PAM was measured at three CaCl_2 concentrations (10^{-3} mol/L, 10^{-2} mol/L, 10^{-1} mol/L, $5 \cdot 10^{-1}$ mol/L). Results from figure (5a) show that PAM adsorption on kaolinite, illite and sludge is increased when the salt concentration increases. This is in agreement with previous studies and is typical of screening of the negative charges due to cation adsorption, resulting in decrease of electrostatic repulsions between mineral surfaces and anionic PAM (Chiappa *et al.* 1999, Lecourtier *et al.* 1990, Lu *et al.* 2002).

Electrical charge properties of solid surfaces and PAM were determined by zeta potential measurements. Influence of calcium ions from the electrolyte on charge properties of PAM

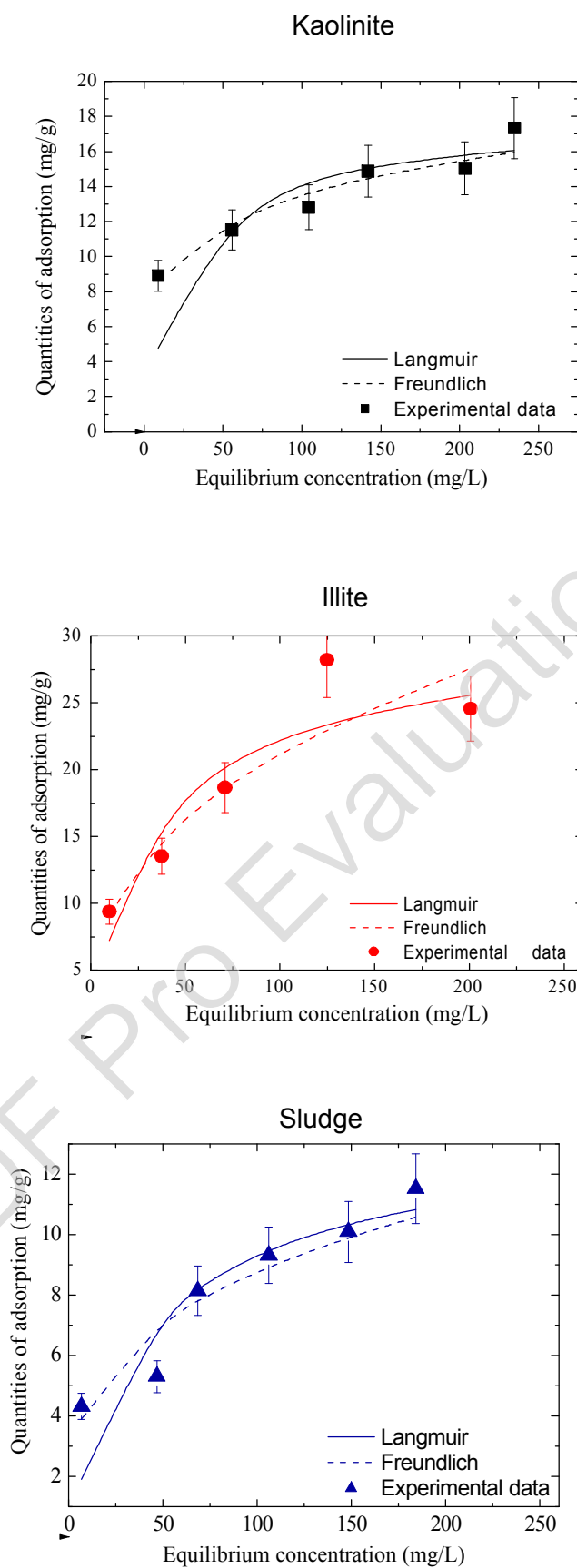


Figure 4: Isotherms of PAM adsorption on kaolinite, illite and sludge

and solid phases is discussed hereafter. CaCl_2 concentration in the experimental medium affects the zeta potentials of solid suspensions, especially illite and sludge, and PAM solution (figure 5b). At CaCl_2 concentration below 10^{-1} mol/L, zeta potential values are negatives and become positives for CaCl_2 concentration between 10^{-1} and $5 \cdot 10^{-1}$ mol/L. This effect of salt concentration on zeta potentials of clays minerals has also been reported previously (Ariffin *et al.* 2014, Chassagne *et al.* 2009, Sondi *et al.* 1996). The variation of the total surface charge of PAM and solids in the presence of increasing CaCl_2 concentrations could be due to Ca^{2+} adsorption on solid surfaces on one hand and binding of Ca^{2+} with PAM on the other hand. Dissolved Ca^{2+} was measured in the supernatants of adsorption experiments (PAM/solids), PAM solution and solid suspensions (figure 6). From these results, we notice that when initial concentration of CaCl_2 is 10^{-3} and 10^{-2} mol/L, Ca^{2+} remaining in the supernatants of adsorption samples is significantly decreased. This indicates that binding of Ca^{2+} with PAM can occur on one hand and/or on solid surfaces on the other hand. At these CaCl_2 concentrations, the remaining dissolved Ca^{2+} measured in PAM solutions are significantly lower than initial Ca^{2+} concentrations. The quantities of residual Ca^{2+} in PAM solutions are comparable to those found in adsorption samples. On the other hand, in solid suspensions, the concentration of dissolved Ca^{2+} remains unchanged. Two reasons can explain this: i) Ca^{2+} cations do not adsorb on solid surfaces, or ii) the adsorbed quantities, limited by the available sites at solid surfaces, are very low compared to the initial input of Ca^{2+} . Taking into account the variation of zeta potentials of solids depending on CaCl_2 concentrations, Ca^{2+} adsorption on solid surfaces can occur but it is limited because of the saturation of the available sites of solid surfaces. At CaCl_2 concentrations of 10^{-3} and 10^{-2} mol/L, adsorption of PAM on the surfaces is enhanced due to Ca^{2+} binding on the negative sites of the polymer that decreases electrostatic repulsions between the solid surfaces and the PAM- Ca^{2+} system.

At initial CaCl_2 concentrations of 10^{-1} and $5 \cdot 10^{-1}$ mol/L, residual amounts of Ca^{2+} measured in the supernatants of adsorption experiments and PAM solutions are not significantly different from the initial input. At these high initial CaCl_2 concentrations, saturation of binding carboxyl groups of PAM with calcium is a limiting factor preventing the measure of a significant decrease of Ca^{2+} concentration in the supernatants.

Experiments were performed at neutral pH value. At this pH, considering the pKa values of carboxyl groups (4-5) and the pKa values of kaolinite and illite from the literature, PAM and surface sites of the solids are deprotonated. In these conditions, electrostatic attractions between Ca^{2+} ions from the electrolyte and the negative groups of PAM and surface sites are

avored. Hence, two mechanisms are possible: i) the binding of Ca^{2+} cations on PAM negative sites, and adsorption of Ca^{2+} on the negative surface sites of solids, ii) the cationic bridging between the negative groups of PAM and the negative sites of solids, as suggested by (Chiappa *et al.* 1999, Lee *et al.* 2012, Theng 1982). According to results from figure 6, the binding of Ca^{2+} on the negative sites of PAM resulting on the reduction/neutralization of the negative charge of PAM leading to reduction of electrostatic repulsions between PAM and solid surfaces seems to be the main mechanism explaining the enhancement of PAM adsorption with the increase of CaCl_2 concentration.

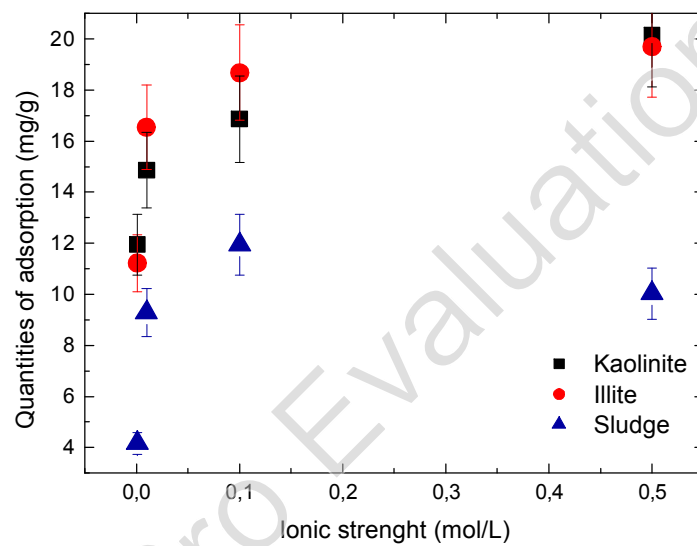


Figure 5a: Adsorption of PAM on kaolinite, illite and sludge as a function of ionic strength

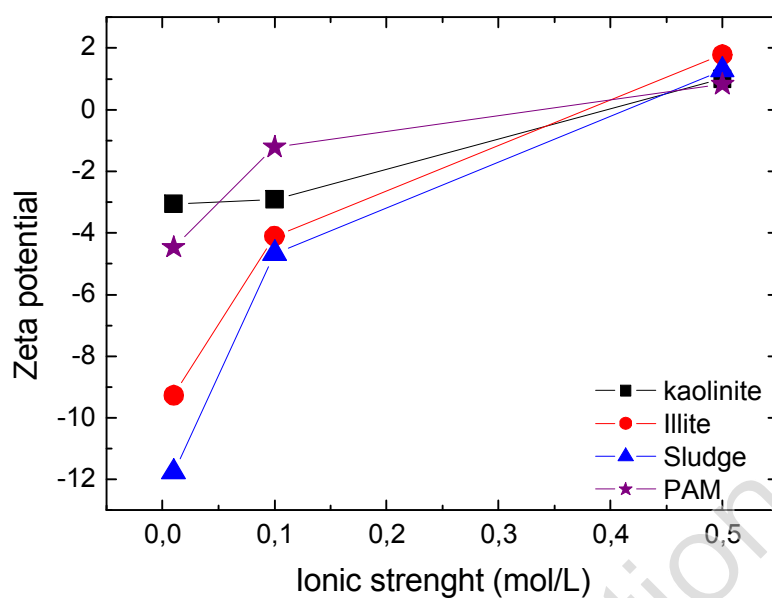


Figure 5b: Zeta potentials of kaolinite, illite and sludge as a function of the ionic strength of the suspension

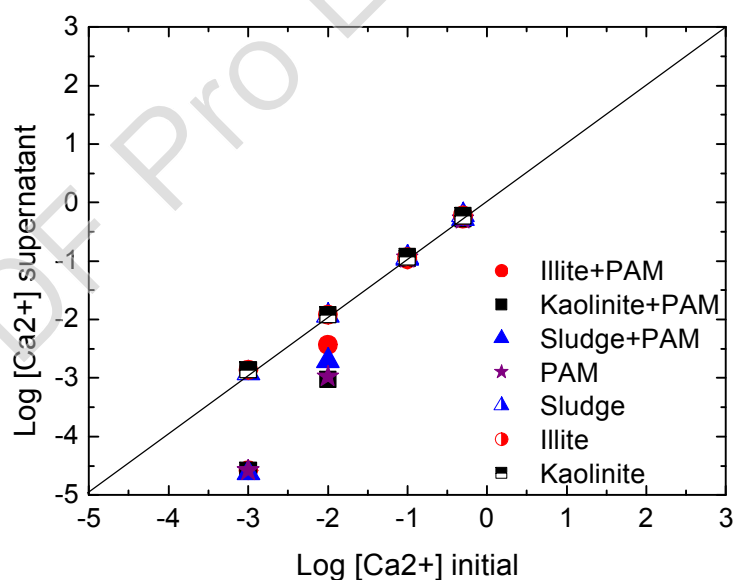


Figure 6: Comparison between Ca^{2+} initial concentrations (Log) and Ca^{2+} concentrations (Log) remaining in the supernatants of adsorption samples, solid suspensions and PAM solutions

5- Effect of pH

Figure 7a shows the results of PAM adsorption on kaolinite, illite and sludge as a function of pH. Between pH 4 and pH 10, no significant change in quantity of adsorbed PAM on the three tested solids is observed, meaning that adsorption of PAM is not pH-dependant.

In ultra pure water, the zeta potential of PAM is negative in the whole pH range but varies from -50 to -4 from basic to acidic pH, respectively (Figure 7b). pKa value of carboxyl groups is around 4-5. At $\text{pH} < \text{pKa}$, carboxyl groups of PAM are protonated, resulting on the reduction of the total negative charge of PAM. In CaCl_2 medium, in addition to protonation of carboxyl group, binding of Ca^{2+} ions from the electrolyte can compete with proton binding.

At $\text{pH} > \text{pKa}$, in ultra pure water, the zeta potential of PAM is strongly affected by the pH variation and becomes “more” negatively charged (Figure 7b). This charge variation, depending on pH, is due to the dissociation of carboxyl groups in PAM chain to $-\text{COO}^-$ groups, generating a more negative total charge. In CaCl_2 medium, the zeta potential of PAM is not affected by pH variation. This clearly indicates that Ca^{2+} ions bind to the new formed COO^- , leading to an attenuated negative total charge.

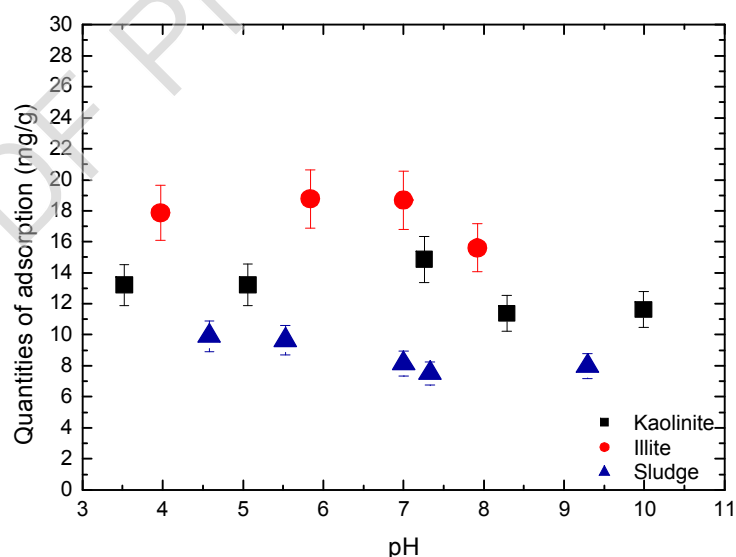


Figure 7a: Adsorption of PAM on kaolinite, illite and sludge as a function of pH

($\text{CaCl}_2 = 10^{-2} \text{ mol/L}$)

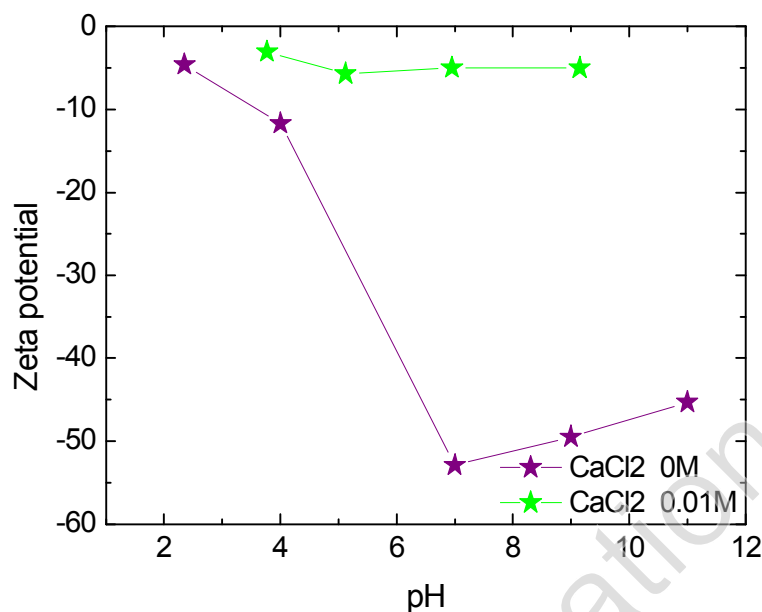


Figure 7b: Zeta potential of polyacrylamide as a function of pH in CaCl_2 (10^{-2} mol/L) medium and ultra pure water medium

Conclusion

This work was conducted to study the fate of anionic polyacrylamide (PAM) based flocculants used in aggregate quarry with batch adsorption tests using sludge samples from a quarry and two predominant clays (kaolinite and illite) contained in sludge. Anionic PAM showed high affinity for sludge, kaolinite and illite and the adsorption isotherms were satisfactorily fitted with both Langmuir and Freundlich models. The kinetic of adsorption was rapid (equilibrium reached within 10 hours) and the adsorption process was predominantly a pseudo-second-order mechanism characterizing a chemical adsorption. The adsorption capacity was strongly dependent on the physical properties of the solids (specific surfaces, particle size and porosity). The background electrolyte concentration (CaCl_2) affected considerably the adsorption of PAM onto kaolinite, illite and sludge and adsorption increased with increasing CaCl_2 concentrations. Zeta potentials of solids and PAM were also correlated to the concentration of CaCl_2 and suggested an adsorption of Ca^{2+} cations on the negative sites of solid surfaces and PAM. The amount of dissolved Ca^{2+} in the supernatant of adsorption experiments, in the PAM solutions and in the solid suspensions revealed that Ca^{2+} bind

predominantly on PAM probably because of the limited adsorption sites of the solid surfaces. Ca^{2+} binding on carboxyl groups of PAM results in the attenuation of the negative charge of the polymer. As a consequence the electrostatic repulsions between PAM and the negatively charged solid surfaces are reduced. In CaCl_2 10^{-2} mol/L electrolytic medium, the pH did not affect PAM adsorption and zeta potential of PAM. The adsorption of Ca^{2+} cations from the background electrolyte screened the effect of pH on PAM charge making adsorption independent on pH.

From our results, it appears that the interaction of anionic PAM with mineral solids is highly dependent on PAM properties (charge, charge density) and solid properties (specific surface, size distribution, porosity), but also on physico-chemical parameters like pH and ionic strength. The strong and irreversible adsorption of PAM on sludge and clay phases should result on a low mobility of PAM from the settling lagoons of aggregate industries. So, in this context, the spreading of PAM to adjacent aquatic environment and the risk towards aquatic organisms are limited. Nevertheless, even if PAM mobility is low, its use should be controlled and spatially limited. Indeed, strong binding of PAM with cations (as shown in this study) in freshwater systems should lead to depletion of micro-nutrients source for aquatic organisms. On the other hand, enhancement of suspended particles flocculation and settling by PAM should impoverish feeding reserve for aquatic organisms.

- Acharya K, Schulman C, Young M (2010): Physiological Response of *Daphnia magna* to Linear Anionic Polyacrylamide: Ecological Implications for Receiving Waters. *Water, Air, & Soil Pollution* 212, 309-317
- Ariffin A, Musa MS, Othman MBH, Razali MAA, Yunus F (2014): Effects of various fillers on anionic polyacrylamide systems for treating kaolin suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 441, 306-311
- Campredon B 2013: Mecanismes and transfert of Arsenic in the confluence of Var and study of a remediation method in drinking water University of Nice Sophia Antipolis, Nice
- Chassagne C, Mietta F, Winterwerp JC (2009): Electrokinetic study of kaolinite suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 336, 352-359
- Chiappa L, Mennella A, Lockhart TP, Burrafato G (1999): Polymer adsorption at the brine/rock interface: the role of electrostatic interactions and wettability. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 24, 113-122
- Deng Y, Dixon J, Norman White G (2006): Adsorption of polyacrylamide on smectite, illite and kaolinite. *Soil Science Society of America Journal* 70, 297-304
- Graveling GJ, Vala Ragnarsdottir K, Allen GC, Eastman J, Brady PV, Balsley SD, Skuse DR (1997): Controls on polyacrylamide adsorption to quartz, kaolinite, and feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3515-3523
- Green R, Karickhoff S (1990): Sorption estimates for modeling In: *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*. Cheng, HH., ed., Madison, WI: Soil Science of America, 79-101
- Gürses A, Doğar Ç, Yalçın M, Açıkyıldız M, Bayrak R, Karaca S (2006): The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials* 131, 217-228
- Harford AJ, Hogan AC, Jones DR, van Dam RA (2011): Ecotoxicological assessment of a polyelectrolyte flocculant. *Water Research* 45, 6393-6402
- Ho YS, McKay G (1998): A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* 76, 332-340
- Ho YS, McKay G (1999): Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34, 451-465
- Inyang HI, Bae S (2005): Polyacrylamide sorption opportunity on interlayer and external pore surfaces of contaminant barrier clays. *Chemosphere* 58, 19-31
- King D, Noss R (1989): Toxicity of polyacrylamide and acrylamide monomer. *Reviews on Environmental Health* 8, 3-16
- Lecourtier J, Lee LT, Chauveteau G (1990): Adsorption of polyacrylamides on siliceous minerals. *Colloids and Surfaces* 47, 219-231
- Lee BJ, Schlautman MA, Toorman E, Fettweis M (2012): Competition between kaolinite flocculation and stabilization in divalent cation solutions dosed with anionic polyacrylamides. *Water Research* 46, 5696-5706
- Lu J, Wu L, Letey J (2002): Effects of soil and water properties on anionic polyacrylamide sorption. *American Society of Agronomy* 66, 578-584
- Malik M, Letey J (1991): Adsorption of polyacrylamide and polysaccharide polymers on soil materials. *American Society of Agronomy* 55, 380-383
- Malik M, Nadler A, Letey J (1991): Mobility of polyacrylamide and polysaccharide polymer through soil materials. *Soil Technology* 4, 255-263
- Mamedov A, Beckmann S, Huang C, Levy G (2007): Aggregate stability as affected by polyacrylamide molecular weight, soil texture, and water quality. *Soil Science Society of America* 71

- Nadler A, Malik M, Letey J (1992): Desorption of polyacrylamide and polysaccharide polymers from soil materials. *Soil Technology* 5, 91-95
- Önal Y, Akmil-Başar C, Sarıcı-Özdemir Ç (2007): Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 146, 194-203
- Scoggins MW, Miller JW (1975): Spectrophotometric determination of water soluble organic amides. *Analytical Chemistry* 47, 152-154
- Seybold CA (1994): Polyacrylamide review: Soil conditioning and environmental fate. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 25, 2171-2185
- Smith Eldon A, Oehme Frederick W (1991): Acrylamide and Polyacrylamide: A Review of Production, Use, Environmental Fate and Neurotoxicity, *Reviews on Environmental Health*, pp. 215
- Taylor ML, Morris GE, Self PG, Smart RSC (2002): Kinetics of Adsorption of High Molecular Weight Anionic Polyacrylamide onto Kaolinite: The Flocculation Process. *Journal of Colloid and Interface Science* 250, 28-36
- Theng B (1982): Clay-polymer interactions: summary and perspectives. *Clays and clay minerals* 30, 1-10
- US EPA 1992: Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals, Office of solid waste and emergency response, Washington
- Wisniewska M, Chibowski S, Urban T (2014): Modification of the alumina surface properties by adsorbed anionic polyacrylamide—Impact of polymer hydrolysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*
- Yi XS, Shi WX, Yu SL, Wang Y, Sun N, Jin LM, Wang S (2011): Isotherm and kinetic behavior of adsorption of anion polyacrylamide (APAM) from aqueous solution using two kinds of PVDF UF membranes. *Journal of Hazardous Materials* 189, 495-501

3- Suivi de l'acrylamide résiduel après adsorption du polyacrylamide

La teneur en AMD résiduel dans le produit final du PAM est strictement réglementée en Europe. D'après la directive européenne des préparations dangereuses 1999/45/EC, le polyacrylamide est classé comme produit non toxique pour l'homme lorsque la teneur en acrylamide résiduel est inférieure à 1000 mg/kg (soit 0,1%) et comme produit cancérigène (catégorie 2) lorsque la teneur en acrylamide résiduel est supérieure à 0,1%. Selon le bureau européen des produits chimiques, les polyacrylamides utilisés en Europe contiennent moins de 1000 mg/kg d'acrylamide résiduel (European Commission 2002).

La teneur en acrylamide résiduel dans les flocculants de polyacrylamide utilisés dans l'industrie de granulat étudiée a été déterminée par HPLC/MS/MS (Mnif *et al.* 2015). La teneur mesurée était égale 1043 mg/kg soit, 0.1043%. En tenant compte de l'incertitude de la mesure analytique (environ 12%), cette concentration satisfait la réglementation sur l'acrylamide (1999/45/EC).

L'acrylamide résiduel a également été mesuré dans les surnageants des tests d'adsorption du PAM sur la kaolinite et la boue avec différentes concentrations de PAM. Les mesures ont été effectuées selon la méthode de (Mnif *et al.* 2015). Après adsorption du PAM sur la phase solide, l'AMD résiduel se trouve en totalité en phase aqueuse, dans les surnageants d'adsorption (figure 6). Dans les lagunes de décantation des sites de granulat, l'AMD résiduel contenu dans les flocculants de PAM est véhiculé dans la phase aqueuse et peut être transporté par les flux d'eau vers les eaux de surface et les eaux souterraines.

Contrairement au PAM, l'AMD résiduel n'est pas retenu par la phase solide. La dissémination de l'AMD sera d'autant plus favorisée dans les carrières de granulat qui, en raison de leurs besoins en eau, se situent à proximité de cours d'eau ou d'aquifères facilement accessibles. Des études supplémentaires doivent être réalisées afin d'évaluer le potentiel de dégradation, et notamment la biodégradation de l'AMD dans des conditions d'anaérobie avec des espèces microbiennes représentatives de celles présentes sur le site.

Au niveau des lagunes de décantation, où sont stockées les boues de décantation et les eaux industrielles, l'AMD demeure dans la phase aqueuse alors que la majorité du PAM sera adsorbée à la phase solide. Lors de l'étape de floculation, on estime que 95% du PAM s'adsorberait sur la matière en suspension. Environ 5% de PAM ainsi que la totalité de

l'AMD résiduel resteraient dissous dans l'eau. Au niveau des lagunes de décantation, le PAM et l'AMD présents dans la phase aqueuse seront exposés aux rayonnements UV solaires. La photo-dégradation pourrait donc présenter une voie d'élimination ou de réduction de la présence du PAM et de l'AMD dans ces lagunes. C'est pourquoi, l'impact des rayonnements UV sur ces deux molécules doit être investigué.

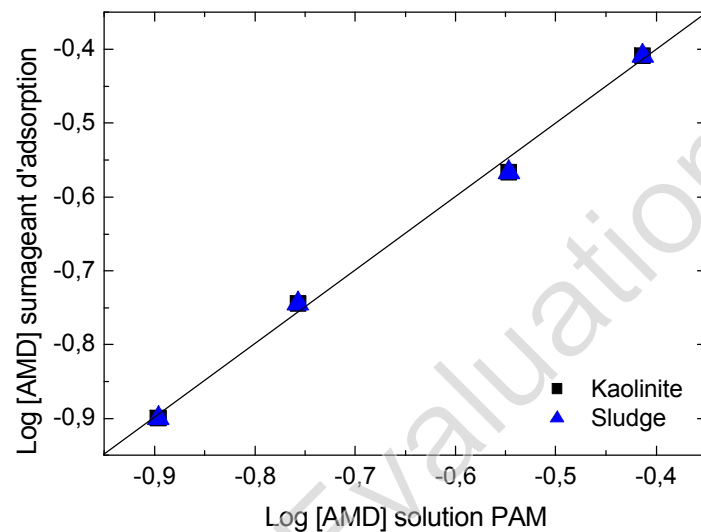


Figure 6 : Variation de la concentration de l'AMD résiduel (Log) dans les surnageants d'adsorption du PAM par rapport à la concentration initiale (Log) de l'AMD résiduel dans les solutions de PAM

PDF Pro Evaluation

*Chapitre IV : Photo-dégradation du PAM et de
l'AMD*

Suivi du polyacrylamide et de l'acrylamide dans des tests de photodégradation du polyacrylamide

La photodégradation du PAM est facilitée par l'absorption de la photoradiation incidente, où les groupements chromophores carbonyle du PAM absorbent l'énergie lumineuse, provoquant une scission homolytique des liaisons susceptibles et la formation de radicaux libres. La photodégradation du PAM a fait l'objet d'études, en raison de son utilisation dans le domaine agricole pour contrôler l'érosion des sols, améliorer la structure des sols et l'efficacité des herbicides. La photolyse du PAM implique généralement des réactions radicalaires qui provoquent la scission de la chaîne carbonée du PAM et la production de PAM de plus faibles poids moléculaires (Caulfield *et al.* 2003, El-Mamouni *et al.* 2002, Kay-Shoemake *et al.* 1998). Soumis à une irradiation UV fortement énergétique (254 nm) et à des températures élevées ($> 40^{\circ}\text{C}$), les PAM non ioniques (10^5 - 10^6 Da) subissent une dégradation physique entraînant l'augmentation de la fraction de poids moléculaire inférieur à 3 KDa de 2% jusqu'à 80% après 72 heures d'irradiation (El-Mamouni *et al.* 2002). Si l'impact des rayonnements UV sur le squelette carboné du PAM a été mis en évidence, leurs effets sur les teneurs et les taux de dégradation du PAM n'ont pas été déterminés.

Dans un but de décontamination d'effluents contenant du PAM, la photodégradation du PAM en présence d'un oxydant (ozone) ou d'un photocatalyseur (TiO_2 à 0,5 g/L) a été testée. Dans ces conditions, des pourcentages de dégradation de PAM allant jusqu'à 100% ont été rapportés (Fan-xiu & Jian-hua 2010, Suzuki *et al.* 1979). Dans ces tests de photodégradation du PAM, l'énergie des rayonnements UV appliqués n'était pas indiquée ou était trop élevée comparée à l'énergie des UV solaires qui peuvent atteindre la surface de la terre (UVA $\lambda > 320$ nm). Aussi, l'évolution des teneurs en PAM pendant les tests d'irradiation n'a souvent pas été suivie, et à notre connaissance, n'a jamais été déterminée dans le cas des PAM anioniques.

La plupart des études de photodégradation du PAM étaient focalisées sur le suivi de l'AMD résiduel. Le but de ces études était de déterminer si la dégradation du PAM en AMD peut avoir lieu. La dégradation de PAM en AMD par photolyse a été d'abord rapportée par (Smith, Prues *et al.* 1996, 1997). En effet, dans un mélange de PAM et d'un herbicide, sous irradiation UV artificielle (300-700 nm) ou sous irradiation naturelle, une augmentation de la

concentration d'AMD durant les 4 semaines des tests a été observée. Ces constats ont été contestés dans une étude ultérieure utilisant le même mélange et les mêmes conditions. L'augmentation de la teneur en AMD a été attribuée à deux possibilités: i) une défaillance de la méthode analytique utilisée qui ne permettait pas une bonne séparation de l'AMD et de l'acide acrylique, et de l'AMD et de l'herbicide ajouté dans les solutions de PAM ii) une mauvaise dissolution du PAM au début du test entraînant la formation de billes où peut être piégé l'AMD résiduel, puis libéré progressivement au fil du temps (Ver Vers 1999). Les caractéristiques (composition, charge, taille moléculaire, teneur en AMD résiduel) du PAM utilisé dans ces tests n'ont pas été précisées. Dans des tests de photodégradation (UV à 254 nm) de PAM non ionique linéaire, de faibles quantités d'AMD (50 parts par million d'unités répétitivités d'AMD dans le PAM) ont été libérées. Cette production a été attribuée à une scission aléatoire de la chaîne carbonée du PAM qui peut libérer quelques molécules d'AMD mais les auteurs ont écarté la dépolymérisation du PAM en AMD (Caulfield *et al.* 2003).

La photodégradation des PAM anioniques réticulés (insolubles) par les UV (365 nm) a été étudiée par (Holliman *et al.* 2005). La concentration de l'AMD résiduel était plutôt stable à 20°C mais a considérablement augmenté à 35°C et les auteurs ont conclu que l'utilisation de ces PAM réticulés serait inadéquate pour les climats chauds (Holliman *et al.* 2005) en raison du risque de production de l'AMD. Des PAM anioniques linéaires ont été soumis à des rayonnements UV puis ajoutés à des cultures bactériennes. Contrairement à l'AMD, le PAM irradié n'était pas capable de soutenir la croissance bactérienne en étant seule source de carbone, suggérant la non production de l'AMD suite à la radiation UV des PAM (Kay-Shoemaker *et al.* 1998). Néanmoins, dans ces tests, la longueur d'onde des UV utilisée n'a pas été précisée et la teneur en AMD n'a pas été suivie.

Entre les contradictions concernant la libération de l'AMD suite à la photodégradation du PAM, et les différences de conditions expérimentales utilisées (type des UV, type et propriétés des PAM, teneur en AMD résiduel initial, etc) dans les précédentes études, la question de la possible photodégradation du PAM en AMD sous l'effet des UV solaires demeure sans réponse concluante. S'agissant des PAM anioniques linéaires de haut poids moléculaire utilisés fréquemment comme flocculants pour la clarification des eaux potables et usées, leur stabilité et leur possible dégradation en AMD par photolyse ne sont pas connues. C'est pourquoi, dans ce chapitre, la photodégradation du PAM sous l'effet des UV (UVA) a été étudiée en réacteurs fermés. Les teneurs de l'AMD résiduel ont été suivies dans les

solutions de PAM irradiées pendant 21 jours, et ont été mesurées dans des blancs (non soumis aux UV) à la même période. Aussi, la concentration du PAM a été suivie pendant les 21 jours du test afin de déterminer si la photodégradation induite par les UV peut réduire les teneurs de PAM, et ainsi contribuer à la décontamination d'un milieu naturel (comme les lagunes de décantation des sites de granulat) contenant le PAM.

1- Matériel et méthodes

1-1- Test de dégradation aux UV

Des polyacrylamides anioniques (FLOPAM AH 912 SH) utilisés comme flocculants pour le traitement de l'eau, ont été fournis par SNF Floerger. Ces polymères présentent un très haut poids moléculaire (10.10^6 Da) et une très faible densité de charge (2%). Une lampe UV (Fisher Scientific France) contenant deux tubes (6 watts, $700\mu\text{w}/\text{cm}^2$) émettant des rayonnements à 365 nm a été utilisée pour l'irradiation du PAM. Une solution de PAM (200 mg/L) a été préparée dans de l'eau ultra pure ($18\text{ M}\Omega\text{ cm}^{-1}$) dans un bécher en verre (500 ml). Le bécher a été ensuite couvert avec du parafilm afin de minimiser les pertes d'eau par évaporation. Le parafilm a été ensuite troué afin de permettre un échange avec le milieu extérieur et l'entrée de l'oxygène, pouvant être impliqué dans la photo-oxydation du PAM. Le bécher a été par la suite placé dans un incubateur à température ambiante (20°C environ) dont les faces intérieures ont été couvertes de papier aluminium pour assurer une distribution homogène des rayonnements UV. Durant les 21 jours de l'expérience, des prélèvements de 2 ml environ de la solution de PAM ont été réalisés régulièrement. Avant échantillonnage, la solution de PAM a été pesée et de l'eau ultra pure a été ajoutée pour remplacer le volume d'eau perdu par évaporation. Les pH et les températures de la solution ont été également relevés.

1-2- Analyse du PAM et de l'AMD résiduel

L'analyse du PAM a été réalisée en utilisant la méthode par N-bromination développée par (Scoggins & Miller 1975) et décrite dans le chapitre I. Dans les échantillons de PAM, l'acrylamide résiduel a été mesuré par HPLC/MS/MS selon la méthode de (Mnif *et al.* 2015) développée pour l'analyse de l'AMD dans les échantillons aqueux. La concentration d'AMD résiduel a été déterminée dans la solution initiale de PAM, puis dans les différents échantillons prélevés durant le test de dégradation aux UV. La teneur en AMD résiduel a été également mesurée dans une solution « blanc » de PAM maintenue dans les mêmes

conditions que celle utilisée dans les tests d'irradiation mais non soumise aux UV, au début et à la fin du test.

1-3- Détermination de la cinétique de dégradation et du temps de demi-vie de l'acrylamide

Afin de déterminer le temps de demi-vie et le taux de dégradation de l'AMD, l'équation correspondant à une cinétique de dégradation exponentielle (Connors 1990) a été utilisée :

$$C(t) = C_0 e^{-k_1 t}$$

avec $C(t)$: la concentration d'AMD au temps t , C_0 est la concentration d'AMD initiale et k est la constante de dégradation. La constante de dégradation est déterminée à partir de la représentation linéaire de :

$$\ln C(t) - \ln C_0 = -k_1 t$$

Le temps de demi-vie de l'AMD est calculé avec l'équation suivante :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_1}$$

2- Résultats et discussion

La figure 7 montre que la concentration de PAM n'a pas significativement variée durant les 21 jours de l'expérience (variation < 12%). Cette légère variation est probablement due à des incertitudes de mesures analytiques et/ou erreurs expérimentales. La méthode analytique par N-bromination utilisée pour quantifier le PAM dans nos tests est basée sur la détection des groupements amides du polymère. Elle ne permet donc pas de renseigner sur une scission potentielle de la chaîne carbonée du PAM pour générer des polymères ou des oligomères de plus faibles poids moléculaires, comme indiqué par (Kay-Shoemake *et al.* 1998) et (El-Mamouni *et al.* 2002). Les conditions d'irradiation utilisées dans nos tests sont assez éloignées de celles utilisées par (El-Mamouni *et al.* 2002). En effet, dans les tests de (El-Mamouni *et al.* 2002), les rayonnements UV appliqués présentent une longueur d'onde de

254 nm et correspondent donc à des UVC, qui sont les rayonnements solaires les plus énergétiques mais qui n'atteignent pas la surface de la terre. Dans nos tests, l'utilisation des UVA (365 nm) a été privilégiée puisque ces rayonnements représentent plus que 95% des UV solaires qui arrivent jusqu'à la surface de la terre, et qui pourraient être impliqués dans la photodégradation naturelle des composés exposés au soleil. Le groupement amide représente le groupement fonctionnel au niveau de la chaîne du PAM qui peut subir des réactions chimiques tel que l'hydrolyse, pour produire de l'ammoniac ou un acide carboxylique. L'analyse du PAM met en évidence que les groupements amides du PAM sous rayonnements UVA ne subissent pas d'hydrolyse. Ceci est également confirmé par le pH de la solution de PAM, demeurant constant durant tout le test (figure 10) (variation < 6%), suggérant la non production d'ions ammoniums dans le milieu expérimental.

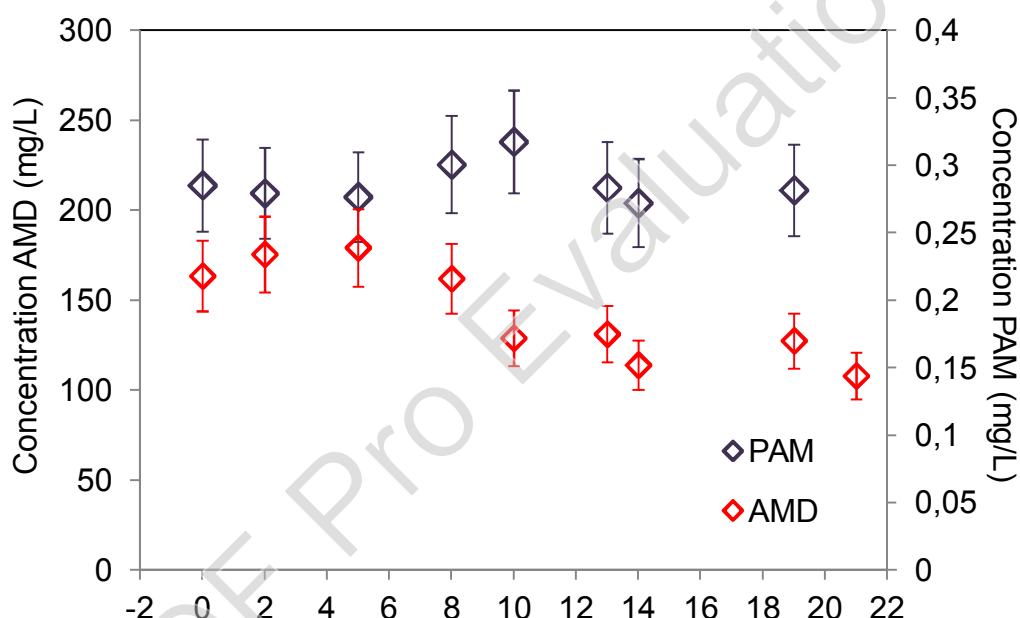


Figure 7 : Evolution des concentrations de PAM et d'AMD résiduel dans des solutions de PAM soumises à une radiation UV (365 nm) durant 21 jours

Les teneurs en AMD résiduel ont été suivies durant l'expérience d'irradiation. Afin d'éviter les problèmes rapportés dans des études précédentes sur la libération progressive de l'AMD résiduel à partir du PAM en fonction du temps, les teneurs en AMD résiduel ont été déterminées dans une solution « blanc » de PAM non irradiée. Dans la solution « blanc » de PAM, les teneurs d'AMD mesurées étaient comparables le premier et le dernier jour du test indiquant une bonne dissolution de tout l'AMD résiduel contenu dans le PAM pendant la préparation de la solution du PAM. Dans la solution de PAM exposée à l'irradiation UV, la

concentration de l'AMD résiduel dans les solutions de PAM a diminué de façon continue et progressive durant les 21 jours du test (figure 7). Ces résultats indiquent d'une part que le PAM n'est pas dégradé en AMD sous l'effet des UV et sont en accord avec des études précédentes (Holliman *et al.* 2005, Kay-Shoemake *et al.* 1998), et d'autre part que l'AMD résiduel tend à se dégrader sous l'effet des UV. Cette dégradation reste faible durant les 8 premiers jours d'irradiation mais augmente considérablement à partir du 10^{ème} jour d'irradiation. Après 21 jours, le pourcentage de dégradation d'AMD est d'environ 41%. Étant donné que la photodégradation de l'AMD serait basée sur des réactions radicalaires, la faible dégradation de l'AMD observée la première semaine pourrait être due au temps nécessaire pour la formation et l'action des radicaux libres. L'équation de (Connors 1990) correspondant à une cinétique de désintégration de 1^{er} ordre a montré une corrélation satisfaisante avec les données expérimentales (figure 8). Dans ce modèle, les données de la première semaine où la teneur de l'AMD résiduel n'a pas varié significativement, n'ont pas été considérées. Nos résultats montrent que la photodégradation de l'AMD présente une cinétique de 1^{er} ordre. Le temps de demi-vie de l'AMD est estimé à 62 jours et suggère une cinétique de photodégradation d'AMD relativement lente à 20°C (figure 9). Étant donné que les cinétiques des réactions chimiques sont dépendantes de la température, il serait intéressant de tester l'effet de la température sur la cinétique de dégradation de l'AMD dans une étude ultérieure.

La photo-dégradation de l'AMD résiduel observée dans notre travail est en accord avec les résultats de (Holliman *et al.* 2005) qui ont observé une dégradation de l'AMD résiduel contenu dans des gels de PAM anioniques réticulés soumis à une irradiation UV à la même longueur d'onde que celle utilisée ici. Après exposition de solutions de PAM à la lumière solaire pendant 6 semaines, une dégradation de l'AMD allant jusqu'à 100 % est rapportée par (Ver Vers 1999). Les UVA utilisés représentant plus que 95% des UV solaires et les taux de dégradation obtenus dans nos tests après 3 semaines d'irradiation indiquent que la dégradation naturelle de l'AMD exposée à la lumière solaire observée par (Ver Vers 1999) pourrait être due en grande partie à l'effet des UVA.

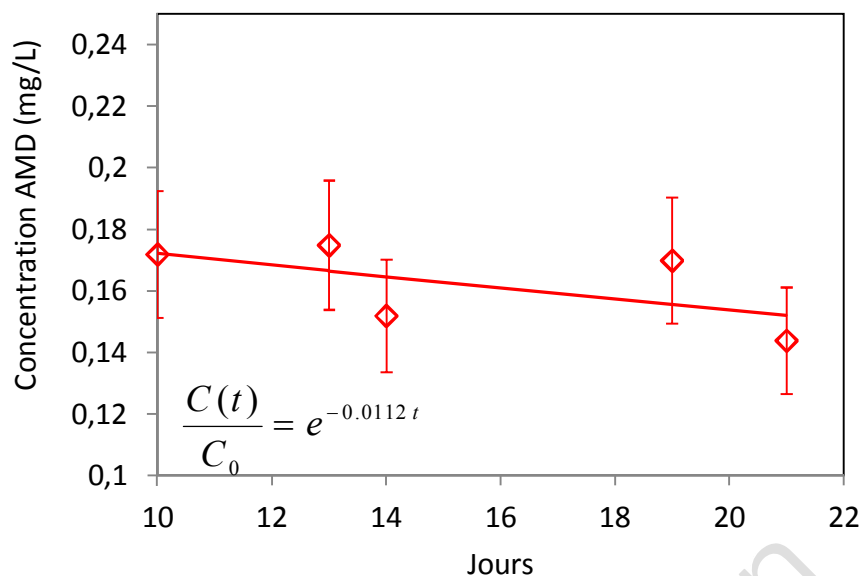


Figure 8: Données expérimentales (symboles) et théoriques (ligne continue) de la dégradation de l'AMD aux UV

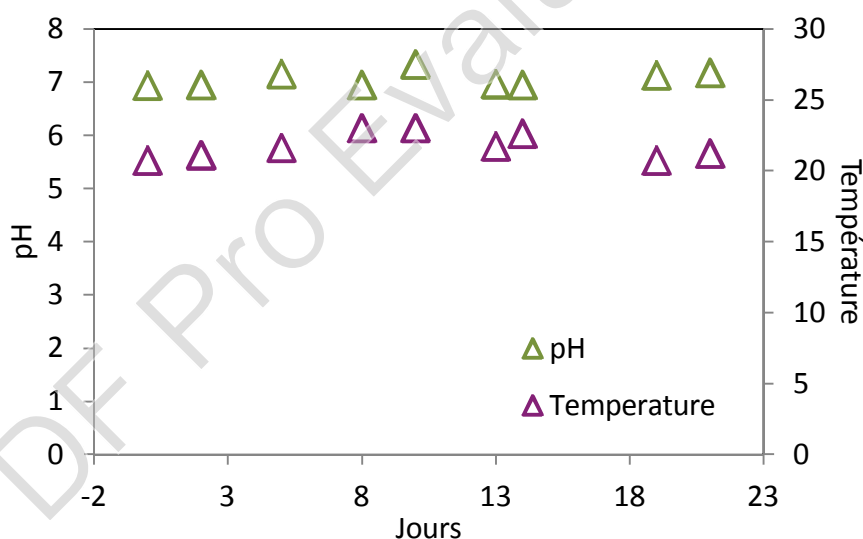


Figure 9: Suivi du pH et de la température d'une solution de PAM soumise à une radiation UV (365 nm) pendant 21 jours

L'AMD et le PAM sont composés principalement de 3 types de liaison : C-C, C-H et C-N. Parmi ces liaisons, la liaison C-C est la plus fragile et sa dégradation nécessite l'énergie la moins élevée (340 kJ/mol environ). La dégradation observée pour l'AMD dans ce travail, est alors probablement due à la dégradation de la chaîne carbonée de l'AMD. Pour le PAM, la différence de sa structure chimique par rapport à l'AMD peut être à l'origine d'un

comportement différent de ce polymère comparé à l'AMD. Ainsi, la photolyse d'une molécule chimique ne peut avoir lieu que si la lumière est absorbée par la molécule. L'efficacité d'absorption de la quantité de lumière par une molécule dépend uniquement de sa structure moléculaire, et est fortement influencée par la présence de chromophores. La molécule d'AMD contient deux groupements chromophores: la double liaison vinylique et le groupement carbonyle dans la fonction amide. La double liaison vinylique est plus intense que le groupement carbonyle et présente une capacité d'absorption des photons plus élevée (Hammami 2008). La molécule de PAM contenant un seul groupement carbonyle doit absorber moins de lumière que l'AMD et peut présenter par conséquent une stabilité photochimique plus élevée. La méthode d'analyse utilisée dans ce travail, basée sur la quantification des groupements amides du PAM, ne permet pas de conclure sur l'effet des UVA sur la stabilité de la chaîne carbonée du PAM anionique. Des tests complémentaires, avec d'autres techniques analytiques, doivent être pensés pour une évaluation plus complète de l'effet des UVA sur la structure de la molécule du PAM.

3- Conclusion et perspectives

Une solution de PAM dans une matrice d'eau ultra pure a été exposée à une radiation UVA (365 nm) durant 21 jours et les teneurs en PAM et en AMD ont été suivies régulièrement. Nos résultats montrent que l'irradiation du PAM aux UVA (365 nm) n'entraîne pas de production d'AMD mais favorise la dégradation de l'AMD résiduel, à température constante. La photodégradation de l'AMD suit une cinétique de 1^{er} ordre et le temps de demi-vie de l'AMD est estimé à 62 jours. Dans les sites de granulat où les boues avec les eaux usées industrielles sont stockées dans les lagunes de décantation à ciel ouvert, la photo-dégradation pourrait participer à la dégradation de l'AMD. Néanmoins, la cinétique relativement lente de cette photo-dégradation à 20°C, et la biodégradation rapide en milieu aérobie et anaérobie de l'AMD (Guezennec *et al.* 2014), suggèrent une forte prédominance de la dégradation biologique par rapport à la photo-dégradation dans les conditions naturelles. D'autre part, l'effet de la présence de la matière en suspension au niveau des lagunes de décantation qui peut bloquer le passage des rayonnements UV, doit être évalué.

Contrairement à l'AMD, la concentration de PAM n'a pas été affectée par la radiation UV. Cependant, la méthode analytique utilisée dans notre travail basée sur la quantification des groupements amides ne nous permet pas de conclure de l'effet des UV sur la stabilité de la chaîne carbonée du PAM qui peut subir des scissions de liaisons à cause de la photolyse (El-Mamouni *et al.* 2002, Holliman *et al.* 2005, Kay-Shoemake *et al.* 1998). Le test effectué

dans ce travail est un test préliminaire pour estimer le potentiel de photo-dégradation du PAM et son AMD résiduel. Des techniques et des méthodes plus performantes et plus spécifiques (MNR, SEC, etc) doivent être utilisées afin de mieux comprendre et identifier les altérations qui peuvent toucher la chaîne du PAM. Par exemple, la chromatographie d'exclusion stérique peut être un bon outil non seulement pour mesurer la concentration du PAM, mais aussi pour identifier et suivre ses produits de dégradation. La principale limite liée à l'utilisation de cette méthode reste le poids moléculaire élevé du PAM particulièrement quand il s'agit des PAM de très hauts poids moléculaires ($10 \cdot 10^6$ Da) souvent utilisés comme agents floculants. Des colonnes adaptées et spécifiques pour l'analyse de ce type de polymère devraient être développées

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ces travaux de thèse était d'étudier les interactions des flocculants à base de polyacrylamide et de l'acrylamide avec des phases particulières d'un site de granulat, afin d'évaluer la rétention et la possibilité de piégeage de ces molécules par ces phases, dans le milieu naturel. Les phases solides choisies étaient comparables à celles présentes sur le site de l'étude, au niveau des lagunes de décantation où les boues de décantation et les eaux résiduaires sont stockées. Ainsi, la mobilité de ces molécules peut être estimée et leurs risques de propagation peuvent être appréciés. Dans un second lieu, des tests préliminaires d'irradiation du PAM aux UV ont été effectués afin d'estimer le potentiel de photodégradation du PAM et de l'AMD résiduel.

Pour doser correctement l'acrylamide dans cette étude, une méthode analytique rapide, simple et fiable a été développée pour mesurer de faibles teneurs en AMD (de l'ordre du $\mu\text{g/L}$) dans des échantillons aqueux. Cette méthode se base sur la technique de la chromatographie liquide associée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC/MS/MS) avec injection directe de l'échantillon dans la colonne chromatographique, sans étape de préparation. Cette méthode a été développée dans une matrice d'eau ultra pure puis testée dans un milieu électrolytique. Elle a servi à l'analyse de l'AMD dans des échantillons d'adsorption et pourrait être un bon outil pour des analyses rapides de l'AMD en routine dans des échantillons aqueux.

Ensuite, les interactions des monomères d'acrylamide avec des particules de boue provenant d'un site de granulat et des particules argileuses (kaolinite et illite) ont été étudiées avec des tests de sorption. Ces tests ont été réalisés en fonction du temps, de la concentration en AMD et du pH. Les résultats ont montré une faible affinité de l'AMD vis-à-vis de ces phases solides avec des pourcentages d'adsorption inférieurs à 10%. L'adsorption de l'AMD sur les trois phases solides testées (boue, kaolinite et illite) était faible, comparable et indépendante du temps de contact et de la concentration initiale de l'AMD. De plus, le pH de la suspension n'a pas montré d'effet significatif sur les quantités d'adsorption, probablement à cause de la neutralité de la charge électrique de l'AMD, rendant les interactions entre cette molécule et les surfaces solides indépendantes des effets électrostatiques. Cette faible affinité de l'AMD pour les particules solides peut être expliquée par les propriétés physico-chimiques de la molécule à savoir, son hydrophilie, sa polarité élevée, sa petite taille et sa neutralité électrique. Les résultats trouvés dans ce travail concernant la faible affinité de l'AMD vis-à-vis des particules minérales présentes dans un site de granulat confirment et expliquent les résultats rapportés dans des études précédentes où l'AMD a été peu ou pas détecté dans la boue provenant de bassins de décantation de sites de granulats (Touzé *et al.* 2014 ; Junqua *et*

al. 2014). L'acrylamide, n'étant pas adsorbé et piégé par le compartiment particulaire dans le site de granulat, serait probablement mobile dans le sol. Une dissémination de l'AMD toxique vers les eaux souterraines et les eaux de surface est alors possible.

De la même manière, des tests de sorption en batch ont été réalisés pour déterminer la capacité d'adsorption des PAM anioniques par les particules solides minérales présentes dans le site de granulat. Dans ces tests, l'AMD résiduel présent dans le PAM a été mesuré puis suivi dans les surnageants d'adsorption. Les résultats ont confirmé la faible affinité de l'AMD vis-à-vis de la phase particulaire et la persistance de l'AMD résiduel dans la phase aqueuse. Inversement, les tests d'adsorption du PAM ont révélé une affinité élevée du PAM anionique pour les phases minérales utilisées (boue, kaolinite et illite). La cinétique d'adsorption était rapide et bien corrélée au modèle cinétique de pseudo-second ordre, témoignant d'une adsorption de nature chimique des PAM aux surfaces solides testées. Les données expérimentales obtenues pour les tests d'adsorption avec différentes concentrations de PAM ont montré une bonne corrélation avec les isothermes de Langmuir et de Freundlich. Les constantes calculées pour ces modèles indiquent une affinité élevée et un processus favorable d'adsorption du PAM aux surfaces solides.

L'impact des conditions physico-chimiques, notamment le pH et la force ionique, sur l'adsorption du PAM a été étudié. Les tests d'adsorption conduits à différentes forces ioniques ont montré une augmentation importante des quantités d'adsorption du PAM aux particules de boue, de kaolinite et d'illite, avec l'augmentation de la concentration du sel CaCl_2 , utilisé comme électrolyte de fond. Des mesures des potentiels zêtas des suspensions solides et des solutions de PAM aux conditions des tests d'adsorption ont été effectuées, afin d'apprécier l'impact de la concentration en sel sur les propriétés de charge du couple adsorbant/adsorbat. Aussi, les teneurs en Ca^{2+} dissous dans les échantillons d'adsorption ont été suivies. Les résultats obtenus ont mis en évidence la fixation des cations Ca^{2+} principalement sur les sites négatifs des PAM entraînant la réduction de la charge négative globale du PAM, conduisant à la réduction des répulsions électrostatiques entre les surfaces solides et les PAM et permettant une meilleure adsorption du PAM au niveau de ces surfaces solides. Contrairement à la force ionique, le pH n'a montré d'effets significatifs ni sur l'adsorption du PAM ni sur les propriétés de charge des surfaces solides et du PAM. La présence des cations Ca^{2+} dans le milieu expérimental et la fixation de ces cations sur les sites négatifs du PAM a masqué l'effet du pH impliquant la protonation et la déprotonation des groupements carboxyliques du PAM.

La force ionique (10^{-2} mol/L) utilisée dans nos tests de sorption est comparable à celle des eaux industrielles du site de granulat d'intérêt. Les cations Ca^{2+} étudiés représentent les cations prédominants dans ces eaux industrielles. Nos résultats montrent le rôle important que peuvent jouer les cations présents dans la phase aqueuse dans les interactions entre les PAM anioniques et la phase solide. Étant donné que les eaux naturelles sont composées de plusieurs types de cations, il serait intéressant d'étudier l'effet d'autres cations tel que les cations monovalents et trivalents. Aussi, des tests en milieu polyélectrolytique devraient être pensés afin de se rapprocher des conditions naturelles.

Dans le dernier chapitre de cette thèse, des tests de photo-dégradation à l'aide de rayonnements ultraviolets ont été effectués afin d'estimer le potentiel de dégradation du PAM et de l'AMD résiduel, restant dans la phase aqueuse. Ces tests avaient pour but de renseigner sur l'effet potentiel des UV solaires sur la stabilité du PAM et de l'AMD résiduel exposés à la lumière solaire dans les lagunes de décantation des sites de granulat. L'AMD résiduel présent dans les solutions de PAM a été dégradé jusqu'à 42% sous l'effet des UV. La concentration du PAM n'a quant à elle pas été affectée par les rayonnements UV et est demeurée constante pendant toute la durée du test. Ceci suggère une stabilité élevée des PAM sous les UV mais doit être vérifié par d'autres tests et techniques qui peuvent renseigner sur la stabilité de la structure de la chaîne du PAM sous irradiation.

En conclusion, ce travail de thèse a permis de démontrer la faible affinité de l'AMD, et l'affinité élevée des PAM moins toxiques, pour les phases particulières présentes sur un site de granulat. L'AMD semble donc être mobile dans le sol et peut se propager à partir des eaux interstitielles au niveau des lagunes de décantation pour être transporté par les flux d'eau. Néanmoins, le transport de l'AMD et la contamination d'autres milieux aquatiques par l'AMD sont dépendants i) du potentiel et de la cinétique de biodégradation de l'AMD dans les conditions naturelles ii) du débit et de la vitesse des flux d'eau dans le site, notamment à partir des lagunes de décantation. Ces mécanismes doivent donc être caractérisés pour une meilleure évaluation du devenir de l'AMD dans le milieu naturel et les risques potentiels liés à cette molécule sur les écosystèmes. Contrairement à l'AMD, le PAM semble être peu mobile puisqu'il serait rapidement et irréversiblement piégé par les phases particulières comme les boues et les argiles présentes sur le site. Les risques de dissémination et de propagation du PAM vers les eaux souterraines et les eaux de surface sont donc faibles. La majorité des flocculants de PAM utilisés dans le site de granulat sera liée aux particules de boue

et d'argiles (utilisées pour étanchéifier les lagunes de décantation) au niveau des lagunes de décantation, et sera donc probablement non biodisponible pour les organismes vivants présents dans le site, et a priori sans risques notables sur l'environnement. La fraction de PAM qui peut demeurer dans le compartiment aqueux peut par contre s'avérer problématique. En effet, la présence de ces PAM pourrait gêner (augmentation de la viscosité du milieu, diminution de ressources de nutrition, diminution de la locomotion des micro-organismes, etc) l'activité des micro-organismes impliqués dans la biodégradation de l'AMD, diminuant ainsi le potentiel de dégradation de l'AMD au profit de son potentiel de transport et de propagation. D'autre part, cette fraction de PAM « libre » serait disponible pour les micro-organismes et peut être sujette à la dégradation biologique ou à la photodégradation pour générer des sous produits dont les effets et la toxicité ne sont pas connus. Si nos tests préliminaires de photodégradation n'ont pas montré de variation de la concentration totale de PAM, l'impact des UV sur la structure de la chaîne du polymère doit être mieux exploré.

Des essais dynamiques en colonnes peuvent être envisagés pour vérifier les résultats trouvés en tests batch dans cette thèse. Ces tests en dynamique pourraient servir à reproduire à l'échelle du laboratoire les phénomènes de transport et de dégradation du PAM et de l'AMD, à l'œuvre dans les lagunes de décantation. Au sein du projet Aquapol, un suivi de l'AMD dans différents endroits d'un site de granulat a été fait avec différentes campagnes de prélèvement et a confirmé la mobilité et le transport de l'AMD vers les eaux souterraines. Une étude sur terrain semblable pourrait être pensée afin de confirmer la faible mobilité du PAM et sa non propagation. En revanche, cela doit passer avant par une étape de développement analytique pour essayer de résoudre le problème lié à la quantification de faibles teneurs en PAM, comparables à celles présentes dans le milieu naturel. L'utilisation de la chromatographie d'exclusion stérique peut être une bonne piste à explorer, si des colonnes chromatographiques compatibles avec le très haut poids moléculaire des flocculants à base de PAM peuvent être développées.

PDF Pro Evaluation

Références bibliographiques

Acharya K, Schulman C, Young M (2010): Physiological Response of *Daphnia magna* to Linear Anionic Polyacrylamide: Ecological Implications for Receiving Waters. *Water, Air, & Soil Pollution* 212, 309-317

Ahmad A, Wong S, Teng T, Zuhairi A (2008): Improvement of alum and PAC1 coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater. *Chemical Engineering Journal* 137, 510-517

Al Momani FA, Örmeci B (2014): Measurement of polyacrylamide polymers in water and wastewater using an in-line UV-vis spectrophotometer. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 765-772

Allison JD, Wimberly JW, Ely TL (1987): Automated and Manual Methods for the Determination of Polyacrylamide and Other Anionic Polymers. *Society of petroleum engineers* 2, 184-188

Alpmann A, Morlock G (2008): Rapid and sensitive determination of acrylamide in drinking water by planar chromatography and fluorescence detection after derivatization with dansulfinic acid. *Journal of Separation Science* 31, 71-77

Andrawes F, Greenhouse S, Draney D (1987): Chemistry of acrylamide bromination for trace analysis by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 399, 269-275

Aquapol (2010): Devenir des flocculants à base de POLyacrylamide dans les boues, les eaux industrielles et naturelles et impact potentiel sur les écosystèmes AQUAtiques, Programme CES, Agence National de la Recherche

Ariffin A, Musa MS, Othman MBH, Razali MAA, Yunus F (2014): Effects of various fillers on anionic polyacrylamide systems for treating kaolin suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 441, 306-311

Arryanto Y, Bark L (1991): Improved and rapid method for the spectrofluorimetric determination of trace amounts of polyacrylamides in waters. *Analyst* 116, 1149-1153

Backe WJ, Yingling V, Johnson T (2014): The determination of acrylamide in environmental and drinking waters by large-volume injection - hydrophilic-interaction liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1334, 72-78

Barvenik FW (1994): Polyacrylamide characteristics related to soil applications. *Soil Science* 158, 235-243

Becalski A, Lau BPY, Lewis D, Seaman SW (2003): Acrylamide in Foods: Occurrence, Sources, and Modeling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 802-808

Ben-Hur M, Malik M, Letey J, Mingelgrin U (1992): Adsorption of polymers on clays as affected by clay charge and structure, polymer properties, and water quality. *Soil Science* 153, 349-356

Bolto B, Gregory J (2007): Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research* 41, 2301-2324

Brown L, Rhead MM (1979): Liquid chromatographic determination of acrylamide monomer in natural and polluted aqueous environments. *Analyst* 104, 391-399

Brown L, Bancroft KCC, Rhead MM (1980): Laboratory studies on the adsorption of acrylamide monomer by sludge, sediments, clays, peat and synthetic resins. *Water Research* 14, 779-781

Budavari S, O'Neil MJ, Smith A, Heckelman PE. The Merck index: An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. 15th edition: Royal society of chemistry, 2013, 2708p., ISBN 9781849736701

Campredon B 2013: Mécanismes de transfert de l'arsenic dans une confluence du Var et étude d'une méthode de remédiation dans les eaux potables PhD University of Nice Sophia Antipolis, Nice

Carpenter E, Davis H (1957): Acrylamide. Its preparation and properties Journal of Applied Chemistry 7, 671-676

Castle L, Campos M-J, Gilbert J (1991): Determination of acrylamide monomer in hydroponically grown tomato fruits by capillary gas chromatography—mass spectrometry. Journal of the Science of Food and Agriculture 54, 549-555

Castle L (1993): Determination of acrylamide monomer in mushrooms grown on polyacrylamide gel. Journal of Agricultural and Food Chemistry 41, 1261-1263

Caulfield M, Hao X, Qiao G, Solomon D (2003): Degradation on polyacrylamides. Part I. Linear polyacrylamide. Polymer 44, 1331-1337

Caulfield MJ, Qiao GG, Solomon DH (2002): Some Aspects of the Properties and Degradation of Polyacrylamides. Chemical reviews. 102, 3067-3083

Cavalli S, Polesello S, Saccani G (2004): Determination of acrylamide in drinking water by large-volume direct injection and ion-exclusion chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1039, 155-159

Chang L-L, Bruch MD, Griskowitz NJ, Dentel SK (2002): NMR spectroscopy for determination of cationic polymer concentrations. Water Research 36, 2255-2264

Chassagne C, Mietta F, Winterwerp JC (2009): Electrokinetic study of kaolinite suspensions. Journal of Colloid and Interface Science 336, 352-359

Chiappa L, Mennella A, Lockhart TP, Burrafato G (1999): Polymer adsorption at the brine/rock interface: the role of electrostatic interactions and wettability. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 24, 113-122

Chu S, Metcalfe CD (2007): Analysis of Acrylamide in Water Using a Coevaporation Preparative Step and Isotope Dilution Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 79, 5093-5096

CNRS (2008): Classification européenne réglementaire des produits chimiques cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction. http://www.prc.cnrs-gif.fr/kitSC/z-outils/en_telechargement/cmr30.xls

Connors K. Chemical kinetics, the study of reaction in solution: John Wiley and Sons, 1990, 480p

Croll BT, Arkell GM, Hodge RPJ (1974): Residues of acrylamide in water. *Water Research* 8, 989-993

Crummett W, Hummel A (1963): The determination of traces of polyacrylamides in water. *Journal of American Water Works Association* 55, 209-219

DeArmond P, DiGoregorio A (2013): Characterization of liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the determination of acrylamide in complex environmental samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405, 4159-4166

Deng Y, Dixon J, Norman White G (2006): Adsorption of polyacrylamide on smectite, illite and kaolinite. *Soil Science Society of America Journal* 70, 297-304

Dionex (2004): Fast determination of acrylamide in food samples using Accelerated Solvent Extraction (ASE) followed by Ion Chromatography with UV or MS detection Application Note 409, 1-4

Dunsch L, Feist U, Morgenstern J (1983): Polarographic determination of poly(acrylic acid), poly(acrylamide) and the corresponding copolymers. *Acta Polymerica* 34, 73-75

EC (1999): Dangerous Preparations Directive 1999/45/EC of the European Parliament and of the Council of 31 May 1999 concerning the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to the classification, packaging and labelling of dangerous preparations. In: Union E (Hrsg.), Brussels

El-Mamouni R, Frigon J-C, Hawari J, Marroni D, Guiot S (2002): Combining photolysis and bioprocesses for mineralization of high molecular weight polyacrylamides. *Biodegradation* 13, 221-227

European Commission 2002: European Union Risk Assessment Report Acrylamide, 2002, European Chemicals Bureau, Institute for Health and Consumer Protection, Office of Official Publication of the European Communities, Luxembourg: European Commission

Fan-xiu L, Jian-hua X (2010): Study on photocatalytic degrading partially hydrolyzed polyacrylamide solution in wastewater treatment. *Journal of Oil and Gas Technology* 32, 153-156

DeCarlo V (1978): Environmental monitoring near industrial sites: Acrylamide, EPA-560/6-78-001. US EPA: Office of toxic substances, Washington, 68p

Going J, Thomas K (1979): Sampling and analysis of selected toxic substances. Task 1 : acrylamide, EPA-560/13-79-013, US EPA: Office of Toxic Substances, Washington

Gökmen V, Şenyuva HZ, Acar J, Sarıoğlu K (2005): Determination of acrylamide in potato chips and crisps by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 1088, 193-199

Granby K, Fagt S (2004): Analysis of acrylamide in coffee and dietary exposure to acrylamide from coffee. *Analytica Chimica Acta* 520, 177-182

Graveling GJ, Vala Ragnarsdottir K, Allen GC, Eastman J, Brady PV, Balsley SD, Skuse DR (1997): Controls on polyacrylamide adsorption to quartz, kaolinite, and feldspar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3515-3523

Green R, Karickhoff S (1990): Sorption estimates for modeling In: *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts, and Modeling*. Cheng, HH., ed., Madison, WI: Soil Science of America, 79-101

Guezennec AG, Michel C, Ozturk S, Togola A, Guzzo J, Desroche N (2014): Microbial aerobic and anaerobic degradation of acrylamide in sludge and water under environmental conditions-case study in a sand and gravel quarry. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-12

Gürses A, Doğar Ç, Yalçın M, Açıkyıldız M, Bayrak R, Karaca S (2006): The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials* 131, 217-228

Hamlet C, Jayaratne S, PA. S (2004): Rapid, sensitive and selective analysis of acrylamide in cereal products using bromination and GC/MS/MS. *Czech journal of food sciences* 22, 290-293

Hammami S 2008: Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée: application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Université Paris-Est; et de l'Université de Tunis-El Manar

Hansch C, Leo A, Hoekman D (1995): Exploring QSAR: Hydrophobic, electronic, and steric constants. ACS Professional Reference Book. American Chemical Society, Washington, DC

Harford AJ, Hogan AC, Jones DR, van Dam RA (2011): Ecotoxicological assessment of a polyelectrolyte flocculant. *Water Research* 45, 6393-6402

Hazardous Substances Data Bank (2005): Acrylamide. National Library of Medicine, Bethesda, MD

Hendrickson ER, Neuman RD (1984): Determination of polyacrylamide by spectrofluorometry. *Analytical Chemistry* 56, 354-357

Ho YS, McKay G (1998): A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* 76, 332-340

Ho YS, McKay G (1999): Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34, 451-465

Holliman P, Clark J, Williamson J, Jones D (2005): Model and field studies of the degradation of cross-linked polyacrylamide gels used during the revegetation of slate waste. *Science of the Total Environment* 336, 13-24

Howard P. Large production and priority pollutants, *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals*. Chelsea: Lewis publishers, 1989, 600p

Hunt JA, Young TS, Green DW, Willhite GP (1988): Size-Exclusion Chromatography in the Measurement of Concentration and Molecular Weight of Some EOR Polymers.

IARC (1994): Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, p. 389-433

Igisu H, Goto I, Kawamura Y, Kato M, Izumi K (1975): Acrylamide encephaloneuropathy due to well water pollution *Journal of neurology, neurosurgery and psychiatry* 38, 581-584

INRS (1992): Acrylamide, Fiche toxicologique n°119. 1-5

Inyang HI, Bae S (2005): Polyacrylamide sorption opportunity on interlayer and external pore surfaces of contaminant barrier clays. *Chemosphere* 58, 19-31

- Jungreis E (1981): A Simple Microdetermination Of Polymer Flocculants (Polyacrylamides And Guar) In Mine Water. *Analytical Letters* 14, 1177-1183
- Junqua G, Spinelli S, Gonzalez C (2014): Occurrence and fate of acrylamide in water-recycling systems and sludge in aggregate industries. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-9
- Kawata K, Ibaraki T, Tanabe A, Yagoh H, Shinoda A, Suzuki H, Yasuhara A (2001): Gas chromatographic-mass spectrometric determination of hydrophilic compounds in environmental water by solid-phase extraction with activated carbon fiber felt. *Journal of Chromatography A* 911, 75-83
- Kay-Shoemaker JL, Watwood ME, Lentz RD, Sojka RE (1998): Polyacrylamide as an organic nitrogen source for soil microorganisms with potential effects on inorganic soil nitrogen in agricultural soil. *Soil Biology and Biochemistry* 30, 1045-1052
- Keenan HE, Papavasiliopoulos EN, Bache DH (1998): Measurement of polymer residuals in an alum sludge. *Water Research* 32, 3173-3176
- King D, Noss R (1989): Toxicity of polyacrylamide and acrylamide monomer. *Reviews on Environmental Health* 8, 3-16
- Kuehne D, Shaw D (1985): Manual and automated turbidimetric method for the determination of polyacrylamides in the presence of sulfonates. *Society Petroleum Engineering Journal* 25, 687-692
- Lecourtier J, Lee LT, Chauveteau G (1990): Adsorption of polyacrylamides on siliceous minerals. *Colloids and Surfaces* 47, 219-231
- Lee BJ, Schlautman MA, Toorman E, Fettweis M (2012): Competition between kaolinite flocculation and stabilization in divalent cation solutions dosed with anionic polyacrylamides. *Water Research* 46, 5696-5706

- Lee LT, Somasundaran P (1989): Adsorption of polyacrylamide on oxide minerals. *Langmuir* 5, 854-860
- Lentz RD, Sojka RE, Foerster JA (1996): Estimating Polyacrylamide Concentration in Irrigation Water. *Journal of environmental quality* 25, 1015-1024
- Liu J, Zhao G, Yuan Y, Chen F, Hu X (2008): Quantitative analysis of acrylamide in tea by liquid chromatography coupled with electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Food Chemistry* 108, 760-767
- Lu J, Wu L (2002): Spectrophotometric Determination of Substrate-Borne Polyacrylamide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 5038-5041
- Lu J, Wu L, Letey J (2002): Effects of soil and water properties on anionic polyacrylamide sorption. *American Society of Agronomy* 66, 578-584
- Lu J, Wu L (2003): Polyacrylamide quantification methods in soil conservation studies. *Journal of soil and water conservation* 58, 270-275
- Lu J, Wu L, Gan J (2003): Determination of Polyacrylamide in Soil Waters by Size Exclusion Chromatography. *Journal of environmental quality* 32, 1922-1926
- Lu JH, Wu L (2001): Spectrophotometric Determination of Polyacrylamide in Waters Containing Dissolved Organic Matter. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49, 4177-4182
- Lucentini L, Ferretti E, Veschetti E, Achene L, Turrio-Baldassari L, Ottaviani M, Bogialli S (2009): Determination of low-level acrylamide in drinking water by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of AOAC International* 92, 263-270
- Malik M, Letey J (1991): Adsorption of polyacrylamide and polysaccharide polymers on soil materials. *American Society of Agronomy* 55, 380-383

Malik M, Nadler A, Letey J (1991): Mobility of polyacrylamide and polysaccharide polymer through soil materials. *Soil Technology* 4, 255-263

Mamedov A, Beckmann S, Huang C, Levy G (2007): Aggregate stability as affected by polyacrylamide molecular weight, soil texture, and water quality. *Soil Science Society of America* 71(6), 1909-1918

Marín JM, Pozo ÓJ, Sancho JV, Pitarch E, López FJ, Hernández F (2006): Study of different atmospheric-pressure interfaces for LC-MS/MS determination of acrylamide in water at sub-ppb levels. *Journal of Mass Spectrometry* 41, 1041-1048

McCulley LZ, Malachosky E (1991): A New Method for the Quantitative Determination of the PHPA Polymer Content of Drilling Fluids and Other Aqueous Systems, SPE annual technical conference and exhibition. Society of Petroleum Engineers, Dallas, Texas

Mnif I, Hurel C, Marmier N (2015): Direct injection method for HPLC/MS/MS analysis of acrylamide in aqueous solutions: application to adsorption experiments. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 6414-6422

Mungan N (1969): Rheology and Adsorption of Aqueous Polymer Solutions. *Journal of Canadian petroleum technology* 8, 45-50

Nabzar L, Pefferkorn E, Varoqui R (1984): Polyacrylamide-sodium kaolinite interactions: Flocculation behavior of polymer clay suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 102, 380-388

Nabzar L, Pefferkorn E, Varoqui R (1988): Stability of polymer-clay suspensions. The polyacrylamide-sodium kaolinite system. *Colloids and Surfaces* 30, 345-353

Nadler A, Malik M, Letey J (1992): Desorption of polyacrylamide and polysaccharide polymers from soil materials. *Soil Technology* 5, 91-95

Önal Y, Akmil-Başar C, Sarıcı-Özdemir Ç (2007): Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon. Journal of Hazardous Materials 146, 194-203

Pefferkorn E, Haouam A, Varoqui R (1988): Thermodynamic and kinetic factors in adsorption of polymers on a plane lattice. Macromolecules 21, 2111-2116

Pefferkorn E, Jean-Chronberg AC, Chauveteau G, Varoqui R (1990a): Adsorption of hydrolyzed polyacrylamides onto amphoteric surfaces. Journal of Colloid and Interface Science 137, 66-74

Pefferkorn E, Jean-Chronberg AC, Varoqui R (1990b): Conformational relaxation of polyelectrolytes at a solid-liquid interface. Macromolecules 23, 1735-1741

Petersen DW, Kleinow KM, Kraska RC, Lech JJ (1985): Uptake, disposition and elimination of acrylamide in rainbow trout. Toxicology and Applied Pharmacology 80, 58-65

Scoggins MW, Miller JW (1975): Spectrophotometric determination of water soluble organic amides. Analytical Chemistry 47, 152-154

Scoggins MW, Miller JW (1979): Determination of Water-Soluble Polymers Containing Primary Amide Groups Using the Starch-Triiodide Method. Journal of petroleum engineers journal 19, 151-154

Seybold CA (1994): Polyacrylamide review: Soil conditioning and environmental fate. Communications in Soil Science and Plant Analysis 25, 2171-2185

Sharma BR, Dhuldhoya NC, Merchant UC (2006): Flocculants: an Ecofriendly Approach. Journal of Polymers and the Environment 14, 195-202

Smith-Palmer T, Wentzell B, Donini J, Jerrard R (1988): A tensammetric study of polyacrylamides, including their determination. Canadian Journal of Chemistry 66, 2658-2663

Smith Eldon A, Oehme Frederick W (1991): Acrylamide and Polyacrylamide: A Review of Production, Use, Environmental Fate and Neurotoxicity, Reviews on Environmental Health 9 (4), 215- 228

Sondi I, Bišćan J, Pravdić V (1996): Electrokinetics of Pure Clay Minerals Revisited. Journal of Colloid and Interface Science 178, 514-522

Stahl G, Sculz D (1988), Water-soluble polymers for petroleum recovery. New York: Plenum Press, 1988, 355

Stahl GA, Schulz DN, Chauveteau G, Lecourtier J (1988): Propagation of Polymer Slugs Through Adsorbent Porous Media, Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery. Springer US, 53-68

Steven Green V, Stott D (2001): Polyacrylamide: A review of the use, effectiveness, and cost of a soil erosion control amendment, 10th International Soil Conservation Organization Meeting held DE Stott, RH Mohtar and GC Steinhardt, Purdus University and the USDA-ARS National Soil Erosion Research Laboratory, pp. 384-389

Suzuki J, Harada H, Suzuki S (1979): Ozone treatment of water-soluble polymers Ultraviolet irradiation effects on the ozonization of polyacrylamide. Journal of Applied Polymer Science 24, 999-1006

Tanaka H, Sakamoto Y (1993): Polyelectrolyte titration using fluorescent indicator. II. Analysis of cationic starches and flocculants. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 31, 2693-2696

Tareke E, Rydberg P, Karlsson P, Eriksson S, Törnqvist M (2002): Analysis of Acrylamide, a Carcinogen Formed in Heated Foodstuffs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50, 4998-5006

Taylor KC, Nasr-El-Din HA (1994): Acrylamide copolymers: A review of methods for the determination of concentration and degree of hydrolysis. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 12, 9-23

Taylor KC, Burke RA, Nasr-El-Din HA, Schramm LL (1998): Development of a flow injection analysis method for the determination of acrylamide copolymers in brines. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 21, 129-139

Taylor ML, Morris GE, Self PG, Smart RSC (2002): Kinetics of Adsorption of High Molecular Weight Anionic Polyacrylamide onto Kaolinite: The Flocculation Process. *Journal of Colloid and Interface Science* 250, 28-36

Theng B (1982): Clay-polymer interactions: summary and perspectives. *Clays and clay minerals* 30, 1-10

Togola A, Coureau C, Guezennec A-G, Touzé S (2014): A sensitive analytical procedure for monitoring acrylamide in environmental water samples by offline SPE-UPLC/MS/MS. *Journal of Environmental Science and Pollution Research*, 1-7

Toimofeeva S, Beim A, Beim A (1994): Ecologo-technological principles of the choice of flocculants for wastewater purification from clay suspensions. *Journal of water chemistry and technology* 16, 1-27

Touzé S, Guerin V, Guezennec A-G, Binet S, Togola A (2014): Dissemination of acrylamide monomer from polyacrylamide-based flocculant use-sand and gravel quarry case study. *Journal of Environmental Science and Pollution Research*, 1-8

Ueno K, Kina Ky (1985b): Colloid titration-A rapid method for the determination of charged colloid. Journal of Chemical Education 62, 627-629

UNPG (2013): Polyacrylamide based flocculant used in quarries (in French).Union Nationale des Producteurs de granulats UNPG

US Department of Health and Human Service (2008):.Public health service. Agency for toxic substances and disease registry. Division of health assessment and consultation, Health Consultation-Belvidere sand and gravel site-White Township Warren Country New Jersey, Georgia, USA, 14p.

US EPA (1994a): Integrated Risk Information System (IRIS), Chemical assessment summary: Acrylamide CASRN 79-06-1,. US EPA, 33p,
http://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0286_summary.pdf

US EPA (1992): Office of solid waste and emergency response, Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals, Washington, USEPA, 86p

US EPA (1994b): EPA Method 8316 (SW -846): Acrylamide, acrylonitrile and acrolein by high performance liquid chromatography (HPLC), 7p

US EPA (1996): EPA Method 8032A. Acrylamide by Gas Chromatography, 14p

US EPA (2007): Toxicological Review of Acrylamide, In support of information on the integrated risk information system (IRIS), EPA/635/R-07/009A, US EPA, Washington, 377p

Ver Vers LM (1999): Determination of Acrylamide Monomer in Polyacrylamide Degradation Studies by High-Performance Liquid Chromatography. Journal of Chromatographic Science 37, 486-494

Vershueren K (2001): Handbook of environmental data on organic chemicals, 5th edition, John Wiley and Sons, Incorporated, New York, pp. 295-305

Weideborg M, Källqvist T, Odegård KE, Sverdrup LE, Vik EA (2001): Environmental risk assessment of acrylamide and methacrylamide from a grouting agent used in the tunnel construction of romeriksporten, Norway. *Water Research* 35, 2645-2652

Wentzell B, Smith-Palmer T, Donini J (1987): Determination of polyacrylamides by maximum suppression. *Canadian Journal of Chemistry* 65, 557-562

Wimberley JW, Jordan DE (1971): An automated method for the determination of low concentrations of polyelectrolytes. *Analytica Chimica Acta* 56, 308-312

Wisniewska M, Chibowski S, Urban T (2014): Modification of the alumina surface properties by adsorbed anionic polyacrylamide-Impact of polymer hydrolysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 925-931

World Health Organization (1985), International programme on chemical safety: Environmental Health Criteria 49 Acrylamide, IPCS INCHEM, Geneva, <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc49.htm>

Yi XS, Shi WX, Yu SL, Wang Y, Sun N, Jin LM, Wang S (2011): Isotherm and kinetic behavior of adsorption of anion polyacrylamide (APAM) from aqueous solution using two kinds of PVDF UF membranes. *Journal of Hazardous Materials* 189, 495-501

Zaitoun A, Kohler N (1987): The Role of Adsorption in Polymer Propagation Through Reservoir Rocks, SPE international symposium on oilfield chemistry, San Antonio Texas, Society of Petroleum Engineers, ISBN 978-1-55563-602-9

Zhang Y, Dong Y, Ren Y, Zhang Y (2006): Rapid determination of acrylamide contaminant in conventional fried foods by gas chromatography with electron capture detector. *Journal of Chromatography A* 1116, 209-216

Zhang Y, Ren Y, Zhao H, Zhang Y (2007): Determination of acrylamide in Chinese traditional carbohydrate-rich foods using gas chromatography with micro-electron capture

detector and isotope dilution liquid chromatography combined with electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 584, 322-332

Zhou Y, Franks GV (2006): Flocculation Mechanism Induced by Cationic Polymers Investigated by Light Scattering. *Langmuir* 22, 6775-6786

Zhu Y, Li G, Duan Y, Chen S, Zhang C, Li Y (2008): Application of the standard addition method for the determination of acrylamide in heat-processed starchy foods by gas chromatography with electron capture detector. *Food Chemistry* 109, 899-908

PDF Pro Evaluation

Résumé

Les floculants à base de polyacrylamide (PAM) sont produits par polymérisation à partir du monomère toxique : l'acrylamide (AMD). Ces floculants peuvent contenir des quantités résiduelles d'AMD allant jusqu'à 0,1% pour les PAM utilisés en Europe. Les floculants de PAM sont largement utilisés dans les carrières de granulats pour faciliter la séparation solide/liquide lors du recyclage des eaux de procédés ou pour la clarification des effluents avant rejet. Les boues résultantes sont stockées ensuite dans des lagunes de décantation à ciel ouvert, à partir desquelles une dissémination de l'AMD et du PAM vers les eaux de surface ou les eaux souterraines peut avoir lieu. Dans ces travaux de thèse, les interactions du PAM et de l'AMD avec des particules de boue et des phases argileuses (kaolinite et illite, utilisées pour étanchéifier les lagunes de décantation) ont été étudiées afin d'estimer la mobilité et par conséquent le devenir de ces deux molécules à partir des lagunes de décantation. Pour pouvoir quantifier correctement l'AMD, une méthode d'analyse basée sur la HPLC/MS/MS en injection directe a été développée dans un premier temps. Il s'agit d'une méthode simple, rapide et sensible, qui a été validée avec les normes Afnor NF T 90-210 et NF T 90-220. La limite de quantification est égale à 1 µg/L et les incertitudes de mesure sont estimées à 34,2 ; 22 et 12,4% pour des concentrations en AMD égales à 1, 6 et 10 µg/L respectivement. L'étude de l'interaction de l'AMD avec des particules de boue d'un site de granulats et deux argiles (kaolinite et illite) a mis en évidence une faible adsorption de l'AMD sur ces phases solides (<10%), indépendante du temps, de la concentration en AMD et du pH. Contrairement à l'AMD, le PAM s'adsorbe fortement et irréversiblement sur la boue, la kaolinite et l'illite. La cinétique d'adsorption est rapide et consiste en une cinétique d'adsorption de premier ordre, en accord avec une adsorption du PAM de nature chimique. Les isothermes d'adsorption sont bien corrélées avec les modèles de Langmuir et de Freundlich. Les quantités d'adsorption du PAM sont indépendantes du pH des suspensions mais fortement impactées par la force ionique qui influence les interactions électrostatiques entre le PAM et les surfaces solides.

Mots-clés : acrylamide, polyacrylamide, adsorption, boue, argiles, HPLC/MS/MS, industrie de granulats

Abstract

Polyacrylamide (PAM) based flocculants are produced from the highly toxic acrylamide (AMD) monomer. Commercialized PAM in Europe may contain up to 0.1% of residual AMD. PAM flocculants are largely used in aggregate quarries to facilitate solid/liquid separation during water recycling process or effluent clarification before discharge. Resulting sludge are stored in open decantation lagoons from where dissemination of AMD and PAM to groundwater and surface water can occur. In this work, we aimed to study the interactions of AMD and PAM with sludge particles and clays (kaolinite and illite used for decantation lagoon sealing) from aggregate quarry, in order to estimate the mobility and so the fate of these molecules from the decantation lagoons. To correctly quantify the AMD, analytical method based on HPLC/MS/MS with direct injection was firstly developed. This simple, rapid and sensitive method was validated according to the Afnor guidelines (NF T 90-210 and NF T 90-220). The limit of quantification of this method is 1 µg/L and the uncertainties are estimated to 34.2, 22 and 12.4% for AMD concentrations of 1, 6 and 10 µg/L respectively. Results of AMD adsorption experiments showed a low adsorption of AMD to sludge and clay (kaolinite and illite) particles, which is independent of time, AMD concentration and pH. Inversely, PAM was found to adsorb strongly and irreversibly to sludge, kaolinite and illite. The kinetic of adsorption is rapid and consists of a first order kinetic, which is consistent with chemical adsorption of PAM. Adsorption isotherms are well correlated with Langmuir and Freundlich models. PAM adsorption quantities are independent on the pH of suspensions, but are strongly impacted by the ionic strength which affects electrostatic interactions between PAM and solid surfaces.

Key words: acrylamide, polyacrylamide, adsorption, sludge, clays, HPLC/MS/MS, aggregate quarry

PDF Pro Evaluation